



TESIS - TK092305

Pemanfaatan Teknologi Air Sub Kritis Dalam Proses Hidrolisis Dan Ekstraksi Pada Sintesis Biodiesel Dan Gula Reduksi Dari Dedak Padi

**YULIA TRI RAHKADIMA
2312201011**

**DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Ir. M. Rachimoellah, Dipl. Est
Siti Zullaikah, ST. MT. Ph.D**

**PROGRAM MAGISTER
TEKNOLOGI PROSES
JURUSAN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014**



TESIS - TK092305

The utilization Of Subcritical Water Technology In Hydrolysis And Extraction Process For Biodiesel And Reducing Sugar Synthesis From Rice Bran

YULIA TRI RAHKADIMA
2312201011

ADVISORS

Prof. Dr. Ir. M. Rachimoellah, Dipl. Est
Siti Zullaikah, ST. MT. Ph.D

MASTER PROGRAMME
PROCESS TECNOLOGY
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2014

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Pemanfaatan Teknologi Air Sub Kritis Dalam Proses Hidrolisis Dan Ekstraksi Pada Sintesis Biodiesel Dan Gula Reduksi Dari

Dedak

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar

Magister Teknik (MT)

Di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Yulia Tri Rahkadima, ST

NRP. 2312 201 011

Tanggal Ujian: 17 Juli 2014

Periode Wisuda: September 2014

Disetujui Oleh:

1. Prof.Dr.Ir.M.Rachimoellah,Dipl.EST (Pembimbing)
NIP. 1949 11 17 1976 12 1001
2. Siti Zullaikah, ST,MT,PhD (Co-Pembimbing)
NIP. 1978 07 16 2008 12 2002
3. Prof. Dr. Ir Heru Setyawan, M.Eng (Penguji 1)
NIP. 1967 02 03 1991 02 1001
4. Prof. Dr. Ir Arief Widjaja, M.Eng (Penguji 2)
NIP. 1966 05 23 1991 02 1001
5. Dr. Lailatul Qadariyah , ST., MT. (Penguji 3)
NIP. 1976 09 18 2003 12 2002

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]

[Signature]



Direktur Program Pascasarjana

Prof. Dr. Ir. Adi Soeprijanto, MT.

NIP. 1964 04 05 1990 02 1001

Pemanfaatan Teknologi Air Sub Kritis Dalam Proses Hidrolisis Dan Ekstraksi Pada Sintesis Biodiesel Dan Gula Reduksi Dari Dedak Padi

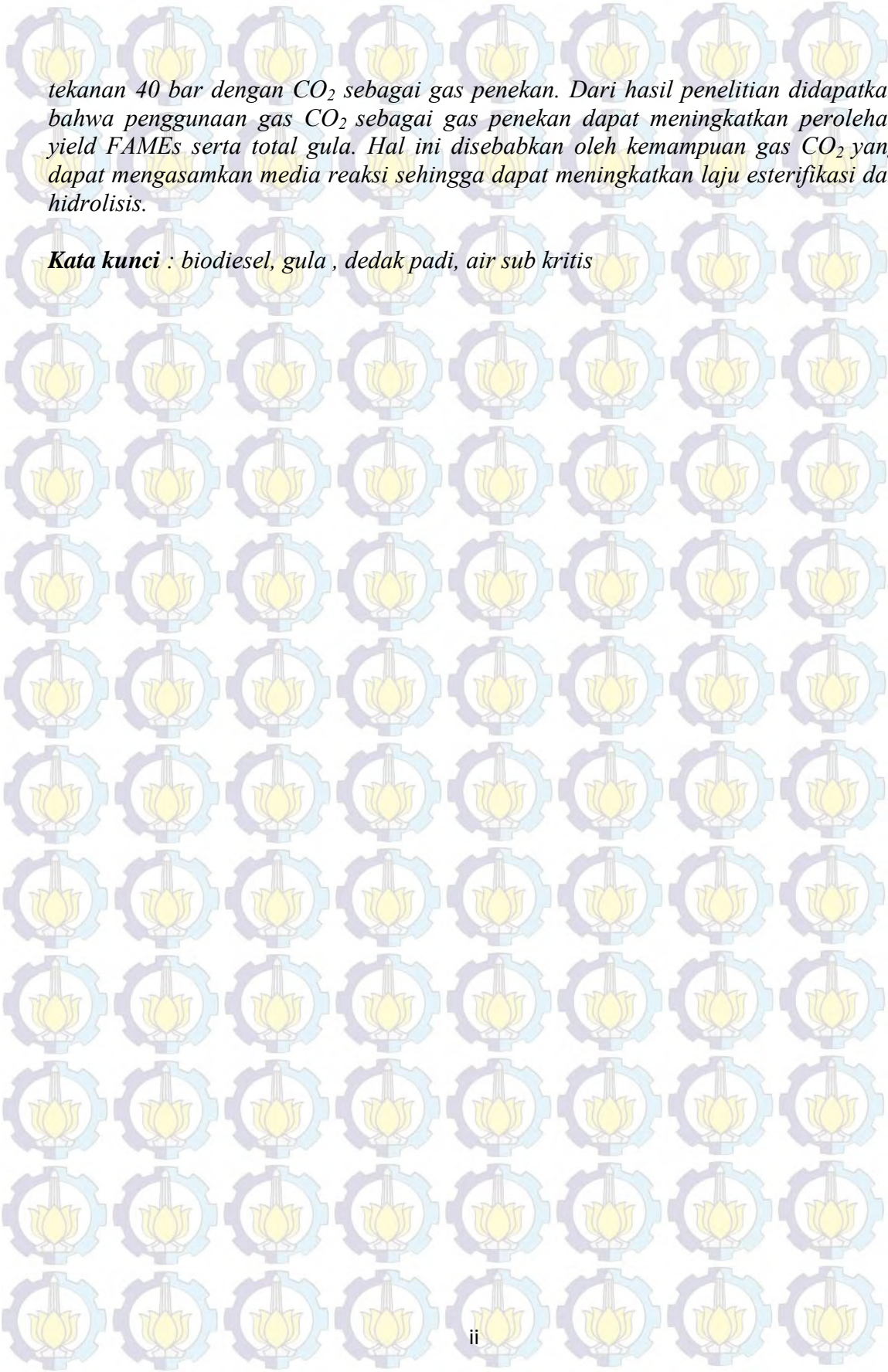
Nama : Yulia Tri Rahkadima
NRP : 2312 201 011
Pembimbing : Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST
Co-Pembimbing : Siti Zullaikah, ST, MT, Ph.D

ABSTRAK

Metode terintegrasi pembuatan biodiesel dan gula dengan menggunakan bantuan air sub kritis dalam konsep biorefinery dikembangkan dalam penelitian ini. Pengaruh berbagai kondisi operasi seperti suhu reaksi, waktu reaksi, ratio air: methanol, jenis gas penekan terhadap penggunaan air sub kritis dalam tahapan pembuatan biodiesel dan hidrolisis karbohidrat untuk mendapatkan gula dari dedak padi akan dipelajari secara sistematis. Proses konversi dedak padi menjadi biodiesel biasanya menghasilkan produk samping berupa deffated rice bran yang jarang dimanfaatkan. Kandungan karbohidrat yang tinggi dalam deffated rice bran dapat dikonversi menjadi gula yang merupakan bahan baku pembuatan bioethanol. Adanya perbedaan kondisi operasi untuk produksi biodiesel dan gula dalam air sub kritis maka kombinasi proses dilakukan untuk mendapatkan hasil terbaik. Dua rute proses digunakan dalam penelitian ini yaitu pembuatan biodiesel bersama dengan pembuatan gula dan pembuatan gula dilanjutkan dengan pembuatan biodiesel.

Dengan menggunakan rute proses pertama, pembuatan biodiesel dilakukan dengan metode in situ dalam air dan methanol sub kritis. Dedak padi, air dan methanol secara bersamaan dimasukkan ke dalam reactor dengan kondisi operasi yang telah ditetapkan. Fase terlarut dalam hexane dan air untuk selanjutnya dipisahkan untuk dilakukan analisa. Kemurnian FAMES dalam produk sebesar 73,53 % diperoleh dengan kondisi operasi : ratio methanol : H_2O = 30 : 10 suhu 200 C selama 3 jam, tekanan 40 bar dengan CO_2 sebagai gas penekan dan persen yield FAMES terbaik sebesar 67,39 % diperoleh dengan kondisi operasi : ratio methanol : H_2O = 20 : 20 suhu 200 C selama 3 jam, tekanan 40 bar dengan CO_2 sebagai gas penekan.

Rute kedua didesain untuk mengetahui pengaruh waktu hidrolisis terhadap total gula yang diperoleh. Rute kedua terdiri dari dua tahapan kerja dimana tahap pertama untuk produksi gula reduksi sementara tahap kedua untuk produksi biodiesel. Total gula tertinggi sebesar 1.68 g/L diperoleh dengan kondisi tahap pertama sebagai berikut : ratio dedak : H_2O = 1 : 6 suhu 200 C selama 25 menit, tekanan 40 bar dengan CO_2 sebagai gas penekan dilanjutkan dengan tahap kedua dengan kondisi operasi ratio methanol : H_2O = 20 : 20 suhu 200 C selama 3 jam,



tekanan 40 bar dengan CO₂ sebagai gas penekan. Dari hasil penelitian didapatkan bahwa penggunaan gas CO₂ sebagai gas penekan dapat meningkatkan perolehan yield FAMEs serta total gula. Hal ini disebabkan oleh kemampuan gas CO₂ yang dapat mengasamkan media reaksi sehingga dapat meningkatkan laju esterifikasi dan hidrolisis.

Kata kunci : biodiesel, gula , dedak padi, air sub kritis

The utilization Of Subcritical Water Technology In Hydrolysis And Extraction Process For Biodiesel And Reducing Sugar Synthesis From Rice Bran


Name : Yulia Tri Rahkadima
NRP : 2312 201 011
Advisor : Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST
Co-advisor : Siti Zullaikah, ST, MT, Ph.D

ABSTRACT

An integrated method for producing biodiesel and sugar with employing sub-critical water in a biorefinery concept has been developed in this study. The influences of various operating conditions such as reaction temperature, reaction time, ratio of water: methanol towards the utilization of subcritical water in the stages of biodiesel production and hydrolysis of carbohydrates to gain the sugar from rice bran would be studied systematically. The conversion of rice bran into biodiesel typically produces byproducts such as deffated rice bran which is underutilized. High carbohydrate content in deffated rice bran can be converted into sugar which is the raw material for bioethanol. The big differences in the operating conditions for the production of biodiesel and sugar in sub-critical water then the combination process is performed to obtain the best results. Two processes were designed in this study i.e. biodiesel production along with sugar production and sugar production is followed by biodiesel production.

By using the first process, biodiesel production was carried out with in situ method in sub-critical water and methanol. Rice bran, water and methanol were simultaneously inserted into the reactor with predetermined operating conditions. Hexane and water phase were then separated for analysis. The highest purity of FAMES 73,53% was obtained with following operating conditions: ratio of methanol: $H_2O = 30: 10$ at $200^{\circ}C$ for 3 hours, pressure 40 bar with CO_2 as pressurized gas and the highest yield of FAMES (67,39%) was obtained with operating conditions: methanol ratio : $H_2O = 20: 20$ at $200^{\circ}C$ for 3 hours, pressure 40 bar with CO_2 as pressurized gas.

The second process was designed to determine the effect of hydrolysis time on the obtained total sugars. The second process consists of two phases where the first phase for sugar production while the second stage for the production of biodiesel. The highest total sugar of 1,68 g / L was obtained with the following first phase



conditions: rice bran: H₂O ratio = 1: 6, temperature of 200°C for 25 minutes, pressure 40 bar with CO₂ as pressurized gas followed by a second phase operating conditions methanol: H₂O ratio = 20: 20 at 200°C for 3 hours, pressure 40 bar with CO₂ as pressurized gas. The result showed that the use of CO₂ as pressurized gas can enhance the obtained FAMEs and total sugar. This is due to the ability of CO₂ to acidify the reaction medium so that it can increase the rate of esterification and hydrolysis.

Keywords: *biodiesel, sugar, rice bran, subcritical water*

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, puji syukur saya panjatkan ke hadirat ALLAH SWT, yang telah melimpahkan rahmat serta hidayah-Nya sehingga saya dapat menyelesaikan laporan tesis dengan judul

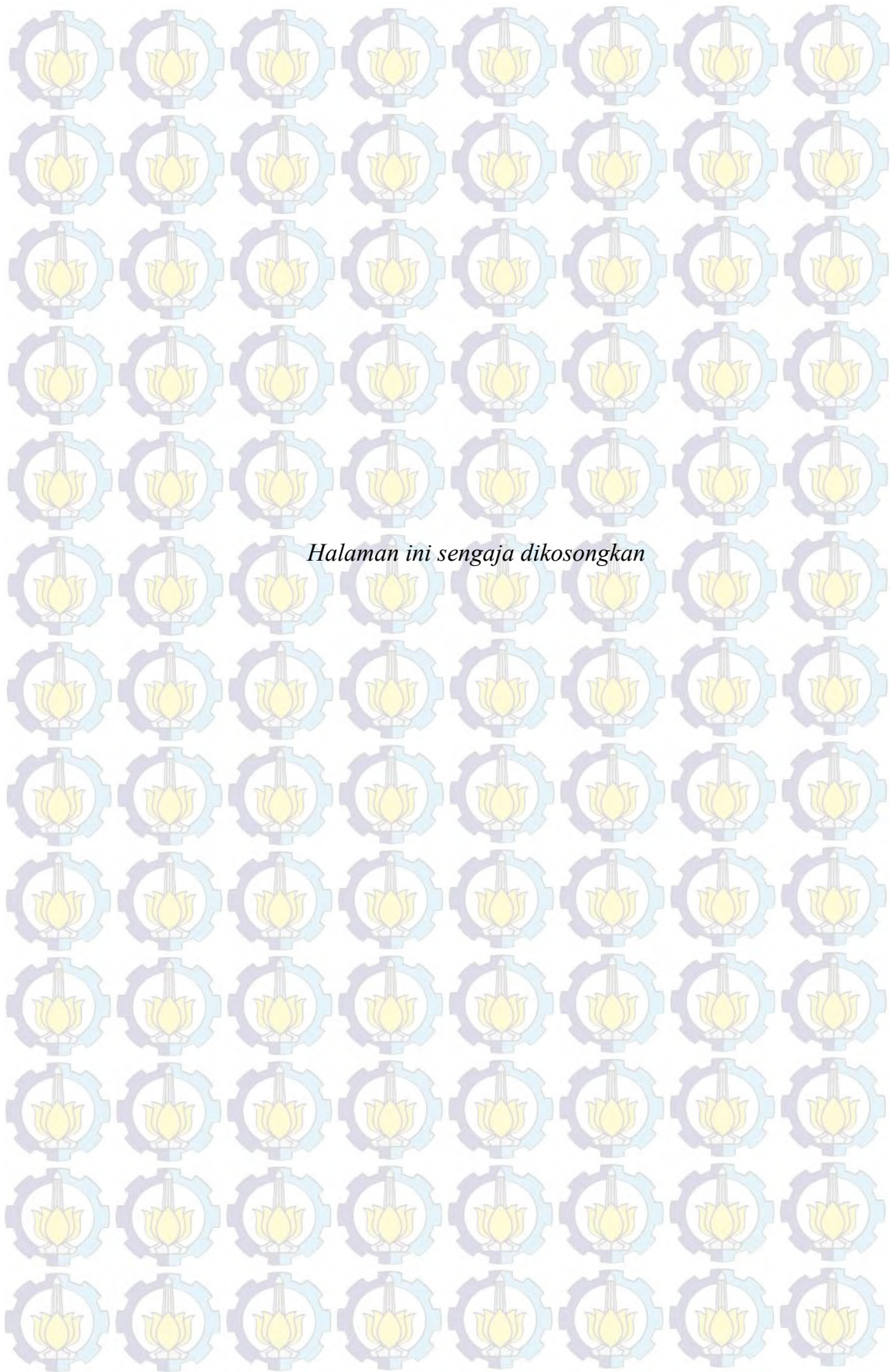
Pemanfaatan Teknologi Air Sub Kritis Dalam Proses Hidrolisis Dan Ekstraksi Pada Sintesis Biodiesel Dan Gula Reduksi Dari Dedak Padi

Tesis ini merupakan salah satu syarat untuk memperoleh gelar master di Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS. Pada kesempatan ini, kami mengucapkan terima kasih atas segala bantuannya dalam penyelesaian Laporan Tesis ini kepada :

1. Suami tercinta ,Wahyu Abdullah,ST., atas “gangguannya” selama mengerjakan tesis yang senantiasa menjadi doa, cinta, dan semangat yang tidak pernah berhenti.
2. Kedua orang tua kami (Bpk Kadiman & Ibu Suci Rahayu dan Bapak Sarmijan & Ibu Kariyem) dan keluarga tercinta yang telah banyak mendukung dalam penyelesaian laporan tesis ini
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Tri Widjaja, M.Eng selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS.
4. Bapak Prof. Ir. Renanto Handogo, M.S, Ph.D, selaku Ketua Program Studi Pascasarjana Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS
5. Bapak Prof. Dr. Ir. M. Rachimoellah, Dip. Est, selaku Dosen Pembimbing dan juga Kepala Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi
6. Ibu Siti Zullaikah, ST. MT. Ph.D, selaku Dosen Pembimbing
7. Seluruh dosen dan karyawan jurusan Teknik Kimia FTI-ITS

Penulis menyadari bahwa penyusunan laporan tesis ini masih jauh dari sempurna, karena itu kami mengharapkan segala kritik dan saran yang membangun. Semoga Tesis penelitian yang kami laksanakan dapat bermanfaat bagi kita semua, khususnya di bidang Teknik Kimia dan aplikasi di dunia Industri Kimia. Terima kasih.

Surabaya, Juli 2014
Penyusun



DAFTAR ISI

Judul	
Abstrak	i
Kata Pengantar	v
Daftar Isi	vii
Daftar Tabel	ix
Daftar Gambar	xi

BAB I PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang	1
I.2 Perumusan Masalah	6
I.3 Batasan Masalah	7
I.4 Tujuan Penelitian	7
I.5 Manfaat Penelitian	8

BAB II KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

II.1 Biodiesel	9
II.2 Gula Reduksi	17

BAB III METODE PENELITIAN

III.1 Bahan baku	25
III.2 Rute I - Pembuatan biodiesel bersama dengan gula dalam air dan methanol subkritis	25
III.3 Rute II - Pembuatan gula dilanjutkan dengan pembuatan biodiesel dalam air dan methanol subkritis	26
III.4 Variabel penelitian	26
III.5 Dimensi reaktor sub kritis	28
III.6 Analisa	29
III.7 Diagram Alir Penelitian	31

BAB IV HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

IV.1 Rute I - Pembuatan biodiesel bersama dengan gula dalam air dan methanol subkritis	35
IV.1.1 Pengaruh suhu reaksi terhadap % yield FAMES, kemurnian, <i>oil recovery</i> dan kandungan FFA di dalam produk	36
IV.1.2 Pengaruh ratio methanol/H ₂ O terhadap % yield FAMES, kemurnian, <i>oil recovery</i> dan kandungan FFA di dalam produk	40
IV.1.3 Pengaruh waktu reaksi terhadap % yield FAMES, kemurnian, <i>oil recovery</i> dan kandungan FFA di dalam produk	43
IV.1.4 Pengaruh suhu reaksi terhadap berat DRB, komposisi DRB dan total gula	46
IV.1.5 Pengaruh ratio methanol/H ₂ O terhadap berat DRB, komposisi DRB dan total gula	48
IV.1.6 Pengaruh waktu reaksi terhadap berat DRB, komposisi DRB dan total gula	51
IV.2 Rute II - Pembuatan gula dilanjutkan dengan pembuatan biodiesel dalam air dan methanol subkritis	53

BAB V KESIMPULAN

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN I

LAMPIRAN II

DAFTAR GAMBAR

Gambar I.1 Konsep biorefinery dari dedak padi	6
Gambar II.1 Reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol membentuk senyawa ester dan gliserol, diadaptasi dari Ma dan Hanna,1999	9
Gambar II.2 Perubahan Konstanta Dielektrik Air Sub Kritis terhadap kenaikan temperature. Perbandingan dengan organic solvent pada kondisi ambien, diadaptasi dari Carr,2011	14
Gambar II.3 Diagram Fase air (A), methanol (B), dan CO ₂ (C)	15
Gambar II.4 Struktur Selulosa	17
Gambar II.5 Beberapa gula penyusun hemiselulosa	18
Gambar III.1 Skema Reaktor Air Sub kritis	27
Gambar III.2 Skema Dimensi Reaktor Sub Kritis di adaptasi dari Perdana dan Romadhon ,2013	28
Gambar III.3 Diagram Alir Rute I	31
Gambar III.4 Diagram Alir Rute II	33
Gambar IV.1. Grafik pengaruh suhu reaksi terhadap persentase yield FAMES dan kemurnian produk. Kondisi operasi : waktu 3 jam, methanol/air: 20/20 ml, tekanan 40 bar dalam Rute 1	37
Gambar IV.2. Grafik pengaruh suhu reaksi terhadap persentase <i>oil recovery</i> dan kandungan FFAs. Kondisi operasi : waktu 3 jam, methanol/air:20/20 ml,tekanan 40 bar dalam Rute 1	38
Gambar IV.3. Grafik pengaruh ratio methanol/H ₂ O terhadap persentase yield FAMES dan kemurnian produk. Kondisi operasi : waktu 3 jam, suhu 200 C, tekanan 40 bar dalam Rute 1	40
Gambar IV.4. Grafik pengaruh ratio methanol/H ₂ O terhadap persentase <i>oil recovery</i> dan kandungan FFA. Kondisi operasi : waktu 3 jam, suhu 200 C, tekanan 40 bar, gas dalam Rute 1	42

Gambar IV.5. Grafik pengaruh waktu reaksi terhadap persentase yield FAMES dan kemurnian produk. Kondisi operasi : Methanol/H₂O: 20/20 ml, suhu 200 C, tekanan 40 bar dalam Rute 1 44

Gambar IV.6. Grafik pengaruh waktu reaksi terhadap persentase *oil recovery* dan kandungan FFA. Kondisi operasi : Methanol/H₂O: 20/20 ml, suhu 200 C, tekanan 40 bar dalam Rute 1 45

Gambar IV.7. Grafik pengaruh suhu reaksi terhadap persentase DRB, selulosa , hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi. Kondisi operasi : waktu 3 jam, methanol/air:20/20 ml,tekanan 40 bar, gas penekan CO₂ dalam Rute 1 46

Gambar IV.8. Grafik pengaruh suhu reaksi terhadap persentase DRB, selulosa , hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi. Kondisi operasi : waktu 3 jam, methanol/air:20/20 ml,tekanan 40 bar, gas penekan N₂ dalam Rute 1 47

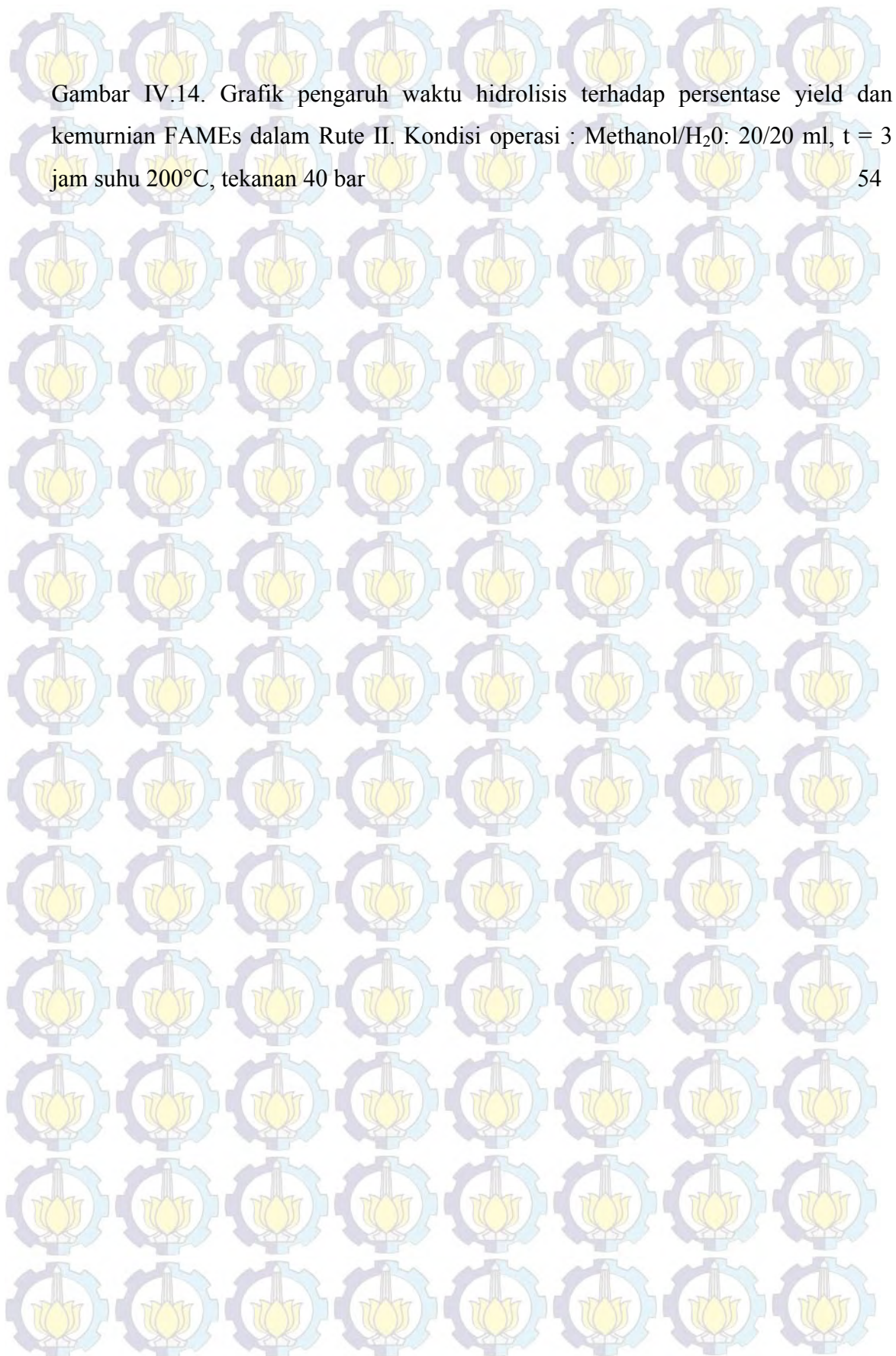
Gambar IV.9. Grafik pengaruh ratio methanol/H₂O terhadap persentase DRB, selulosa , hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi. Kondisi operasi : waktu 3 jam, suhu 200 C ,tekanan 40 bar, gas penekan CO₂ dalam Rute 1 49

Gambar IV.10. Grafik pengaruh ratio methanol/H₂O terhadap persentase DRB, selulosa , hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi. Kondisi operasi : waktu 3 jam, suhu 200 C ,tekanan 40 bar, gas penekan N₂ dalam Rute 1 50

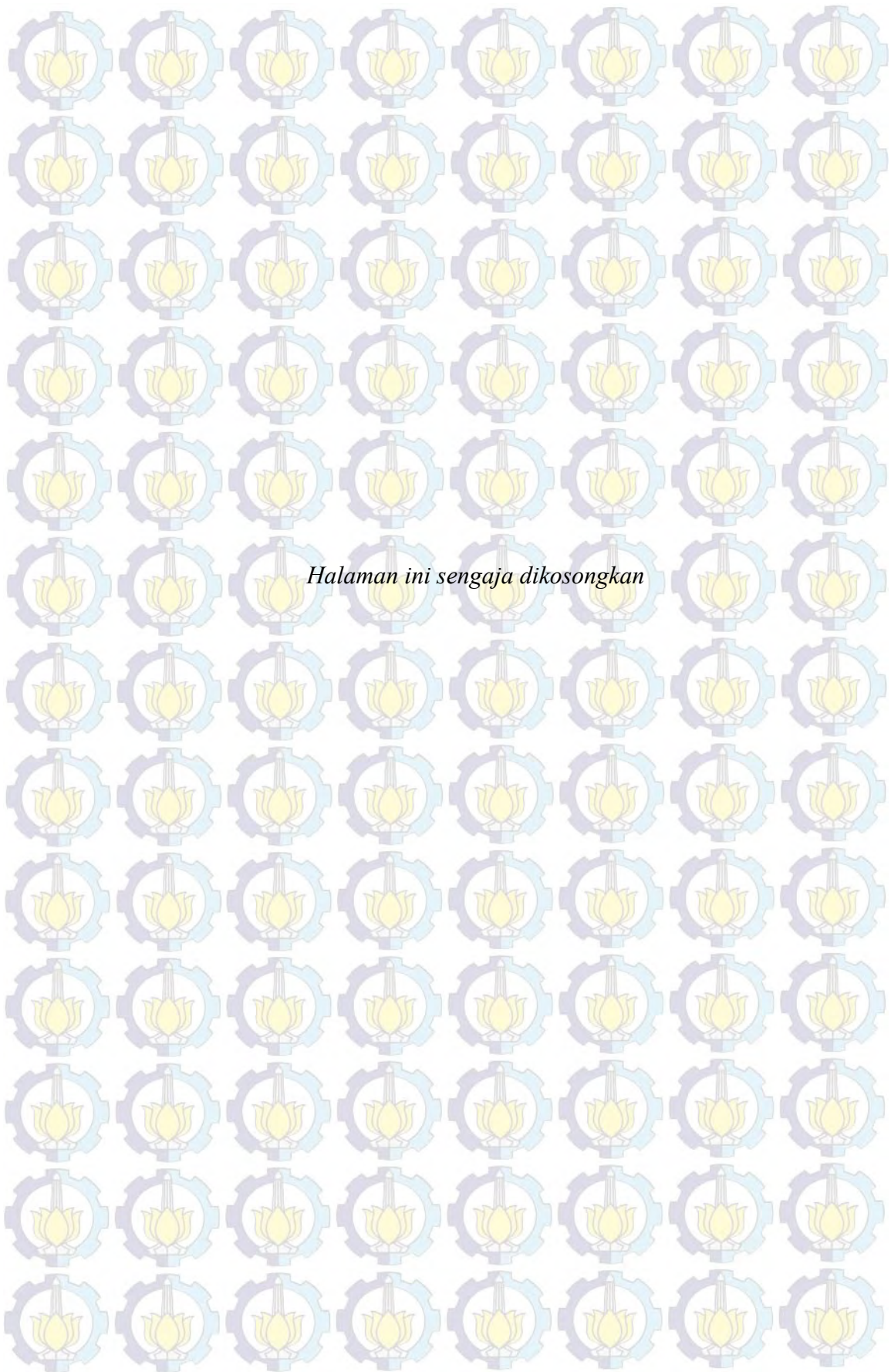
Gambar IV.11. Grafik pengaruh waktu reaksi terhadap persentase DRB, selulosa , hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi. Kondisi operasi : methanol/H₂O: 20/20 ml , suhu 200 C ,tekanan 40 bar , gas penekan CO₂ dalam Rute 1 51

Gambar IV.12. Grafik pengaruh waktu reaksi terhadap persentase DRB, selulosa , hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi. Kondisi operasi : methanol/H₂O: 20/20 ml , suhu 200 C ,tekanan 40 bar , gas penekan N₂ dalam Rute 1 52

Gambar IV.13. Grafik pengaruh waktu hidrolisis terhadap persentase *oil recovery* dalam Rute II. Kondisi operasi tahapan I : H₂O: 30 ml, suhu 200°C, tekanan 40 bar. Kondisi operasi tahapan II : Methanol/H₂O: 20/20 ml, suhu 200°C, t = 3 jam , tekanan 40 bar 54

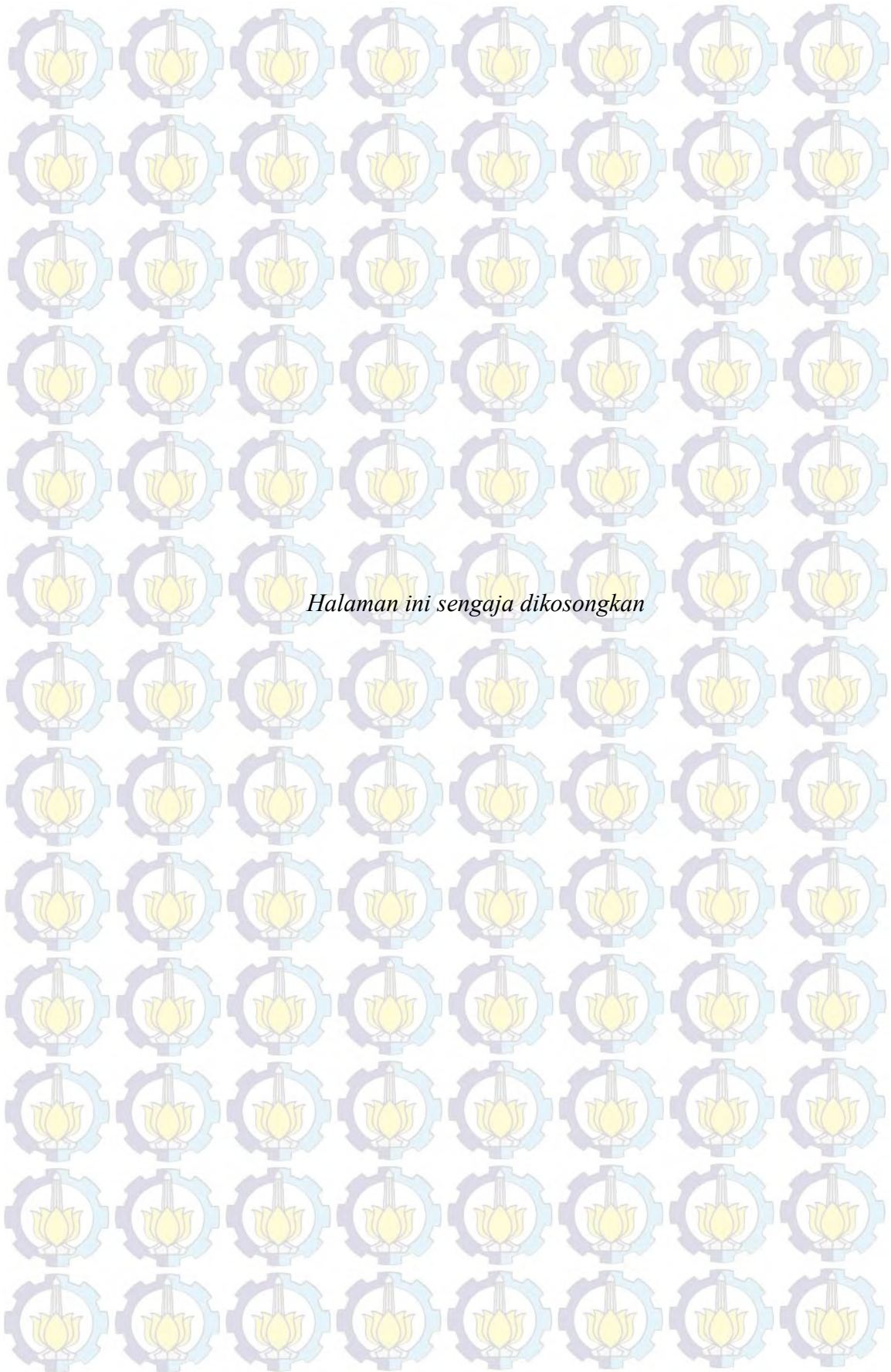


Gambar IV.14. Grafik pengaruh waktu hidrolisis terhadap persentase yield dan kemurnian FAMES dalam Rute II. Kondisi operasi : Methanol/H₂O: 20/20 ml, t = 3 jam suhu 200°C, tekanan 40 bar



DAFTAR TABEL

Tabel II.1 Perbandingan berbagai proses transesterifikasi	10
Tabel IV.1. Komposisi metil ester asam lemak dari dedak padi pada ratio methanol/H ₂ O: 20/20, suhu 200 C, tekanan 40 bar selama 3 jam, gas penekan CO ₂ dalam Rute I	43
Tabel IV.2. Pengaruh suhu reaksi terhadap total gula yang diperoleh dalam Rute I	48
Tabel IV.3. Pengaruh ratio methanol/H ₂ O terhadap total gula yang diperoleh dalam Rute I	51
Tabel IV.4 Pengaruh waktu reaksi terhadap total gula yang diperoleh dalam Rute I	52
Tabel IV.5 Pengaruh waktu reaksi terhadap total gula yang diperoleh pada tahap 1 dalam Rute II	55
Tabel IV.6. Perolehan total gula pada tahapan 2 dalam Rute II	55



BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Meningkatnya populasi manusia yang berakibat langsung terhadap meningkatnya kebutuhan energi khususnya energi dari bahan bakar minyak, mengakibatkan terjadinya krisis energi. Sebagai konsekuensi dari masalah ini, pencarian akan bahan bakar alternatif menjadi hal yang sangat penting dan mendesak untuk dilakukan sebagai salah satu solusi kongkret untuk mengatasi krisis energi. Biodiesel dan bioetanol, energi terbarukan dan dapat teruraikan, merupakan dua dari berbagai macam energi alternatif yang marak dikembangkan akhir-akhir ini.

Dedak padi adalah biomasa yang ketersediaannya cukup melimpah, merupakan sumber alami minyak, polisakarida, protein, serat, vitamin dan antioxidant (Pourali dkk, 2009). Kandungan minyak dalam dedak padi yang mencapai 18 % dari berat kering dedak padi (Hata dkk, 2008) merupakan bahan baku alternative pembuatan biodiesel yang cukup menjanjikan. Sementara itu kandungan polisakarida dalam dedak padi yang dapat mencapai 52 % (Juliano,1985) merupakan bahan baku yang sesuai dalam proses pembuatan bioetanol. Dengan dasar inilah pemanfaatan dedak padi sebagai bahan baku pembuatan energi alternatif ramah lingkungan yaitu biodiesel dan bioetanol sangat menjanjikan.

Pemanfaatan dedak padi sebagai bahan baku pembuatan biodiesel telah lama dikembangkan. Metode konvensional dua tahap yaitu ekstraksi minyak dan dilanjutkan dengan reaksi merupakan metode yang kurang efisien, membutuhkan waktu yang lama dan tidak ramah lingkungan. Metode in situ diperkenalkan sebagai penyederhanaan dalam pembuatan biodiesel, dimana ekstraksi minyak dan reaksi terjadi secara simultan (Yucel dan Turkay,2003). Transesterifikasi dengan menggunakan methanol dan katalis basa homogen seperti natrium atau

potassium hidroksida adalah metode yang saat ini umum digunakan untuk memproduksi biodiesel. Akan tetapi proses konvensional ini tidak efisien saat menggunakan bahan baku yang murah semisal minyak dedak padi yang mengandung asam lemak bebas (FFAs) dan air yang tinggi. Impurities tersebut diketahui akan mengkonsumsi katalis basa melalui proses saponifikasi dengan demikian akan mengurangi yield biodiesel yang diperoleh. Selain itu, campuran antara sabun, biodiesel dan komponen yang tidak bereaksi akan menyebabkan emulsi selama proses pencucian yang akan membuat sulit untuk mendapatkan biodiesel dengan kualitas yang tinggi (Ju dkk, 2012). Transesterifikasi dengan bantuan katalis asam kurang sesuai untuk konversi trigliserida menjadi biodiesel karena laju reaksi yang sangat lambat dibandingkan dengan menggunakan katalis basa. Proses dua tahap, yaitu esterifikasi dengan menggunakan katalis asam dilanjutkan dengan transesterifikasi menggunakan katalis basa merupakan proses pembuatan biodiesel jika menggunakan bahan baku dengan kandungan FFAs yang cukup tinggi. Akan tetapi proses ini membutuhkan alkohol dan katalis dalam jumlah berlebih (Shiu dkk, 2010).

Penggunaan kondisi superkritis diperkenalkan untuk mengatasi masalah yang ada pada penggunaan katalis homogen pada proses pembuatan biodiesel berbahan baku minyak dedak padi yang telah dimurnikan (Kasim dkk, 2009). Dalam keadaan superkritis bahan baku dan methanol menjadi satu fase sehingga konversi yang tinggi (>95%) dapat diperoleh hanya dalam beberapa menit tanpa membutuhkan katalis. Karena tidak menggunakan katalis maka pembentukan sabun dapat dihindari meskipun menggunakan bahan baku dengan kandungan FFAs dan air yang tinggi (Song dkk, 2008). Namun penggunaan kondisi superkritis membutuhkan energi yang sangat besar mengingat tekanan dan temperature yang digunakan sangat tinggi yaitu 300 – 350°C dan 20-35 Mpa (Tan dan Lee, 2011). Oleh karena itu teknologi superkritis masih kurang menjanjikan untuk pembuatan biodiesel.

Air sub kritis didefinisikan sebagai air panas pada temperature antara 100 – 374° C dibawah tekanan tinggi untuk menjaga air dalam keadaan liquid (Ju

dkk, 2012 ; Hata dkk, 2008). Air sub kritis dapat diaplikasikan secara luas untuk proses ekstraksi, hidrolisis, dan *wet oxidation* komponen organik. Konstanta dielektrik yang dapat diubah oleh temperature adalah faktor terpenting saat menggunakan air sebagai solvent ekstraksi. Konstanta dielektrik turun dari 80 pada temperature ruangan menjadi 27 pada temperature 250°C, dimana nilai ini sama dengan dielektrik konstanta ethanol pada temperature ambient (Galkin & Lunin, 2005). Produk air ionic (H^+ dan OH^-) dalam kondisi sub kritis meningkat dengan meningkatnya temperature dimana dalam kondisi ini air sub kritis dapat menjadi katalis untuk banyak reaksi kimia seperti reaksi hidrolisis dan degradasi tanpa penambahan katalis (Hata dkk, 2008).

Beberapa penelitian mengenai produksi biodiesel dalam air dan methanol sub kritis telah dilakukan. Ju dkk (2012) melakukan sintesis biodiesel dalam air dan methanol sub kritis tanpa menggunakan katalis dengan menggunakan minyak kedelai sebagai bahan baku. Biodiesel berhasil diproduksi pada suhu 175°C dan tekanan 3,5 MPa selama 4 jam meskipun kandungan air dalam bahan baku cukup tinggi mencapai 83 %. Kandungan FAME mencapai 63,8 % untuk reaksi selama 4 jam dan meningkat menjadi 94,7 % saat dilakukan perpanjangan waktu reaksi selama 8 jam.

Proses in situ dalam air dan methanol sub kritis telah diaplikasikan dalam proses pembuatan biodiesel berbahan baku *wet activated sludge* (Huynh dkk, 2012) dan *Chlorella vulgaris* (Tsigie dkk, 2012). Dengan kondisi operasi 175 °C, 3,5 MPa, methanol : sludge 30 ml/g, dan kandungan air 84 wt %, Huynh dkk (2012) dapat mengkonversi 90 % *wet activated sludge* menjadi FAME selama 24 jam. Sementara itu Tsigie dkk (2012) berhasil mendapatkan produk dengan kandungan FAME sebesar 89,71 % dengan kondisi operasi sebagai berikut : ratio biomassa (basah) : methanol 1/4 (g/ml), suhu 175 °C, tekanan 35 bar selama 4 jam.

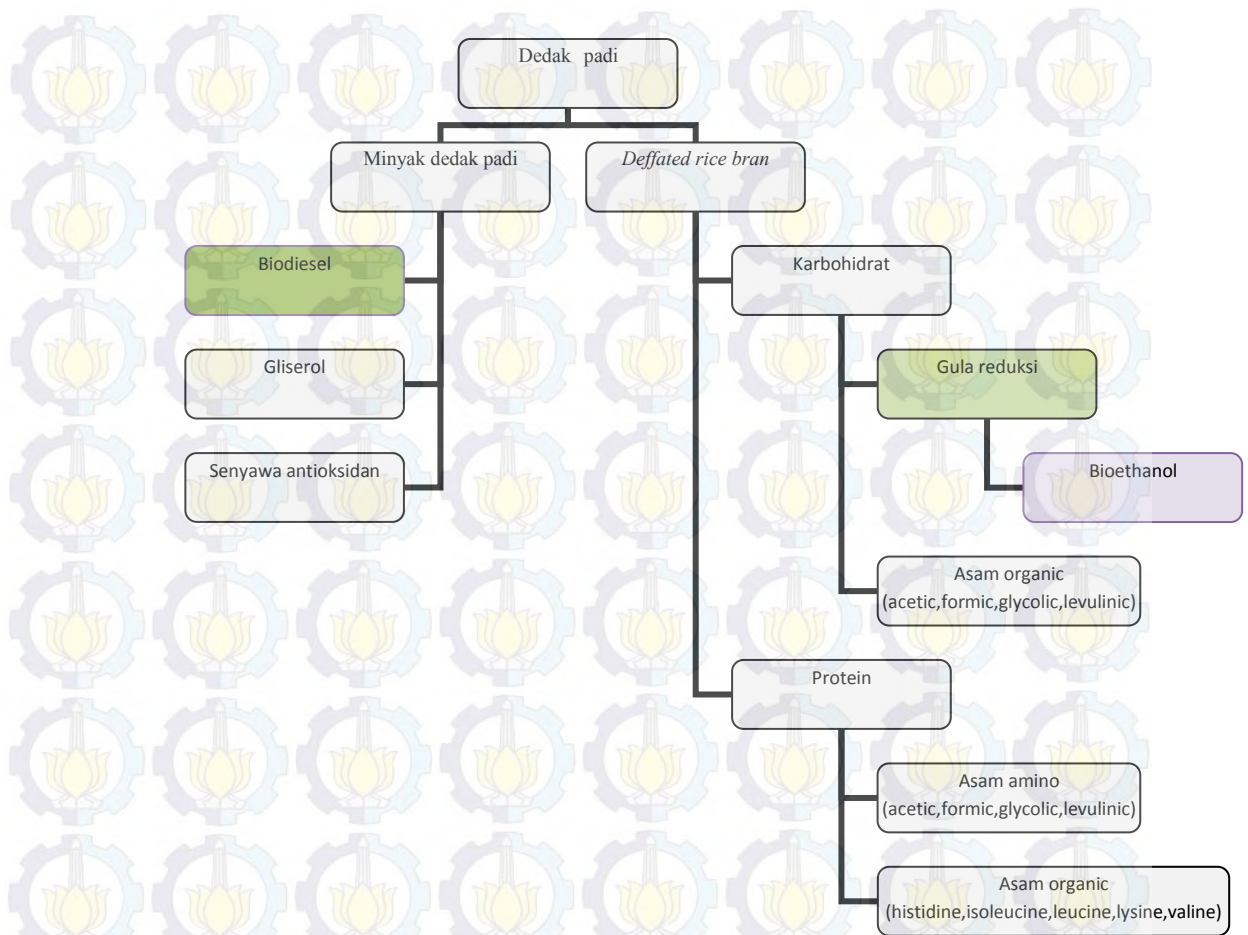
Produksi biodiesel menghasilkan produk samping berupa padatan yang disebut *deffated rice bran* dalam jumlah yang cukup melimpah (80 % dari total berat kering dedak padi) yang memiliki kandungan karbohidrat yang cukup tinggi,

yang masih jarang dimanfaatkan. Melalui proses hidrolisis, kandungan karbohidrat dapat dikonversi menjadi gula reduksi. Proses hidrolisis dapat dilakukan secara enzimatik, kimiawi ataupun kombinasi keduanya. Hidrolisis bahan berpati secara enzimatik dapat menggunakan alfa-amilase pada tahap likuifikasi, sedangkan tahap sakarifikasi digunakan enzim glukoamilase (Lin dan Tanaka, 2006). Sedangkan untuk bahan-bahan lignoselulosa melalui dua tahapan yaitu delignifikasi, dan depolimerisasi. Hidrolisis selulosa dapat menggunakan asam (Lin dan Tanaka, 2006) ataupun secara enzimatik (Gray dkk, 2006). Tahapan hidrolisis ini menyebabkan teknologi proses sintesis bioetanol menjadi sangat tidak efektif dan menghabiskan biaya yang besar. Di sisi lain penggunaan metode konvensional seperti penggunaan asam dalam proses hidrolisis masih berhubungan erat dengan isu lingkungan mengingat penggunaan senyawa kimia yang beracun dan tidak ramah lingkungan (Kumar dkk, 2011).

Seperti yang telah disebutkan sebelumnya air sub kritis cocok untuk proses hidrolisis karbohidrat. Banyak penelitian mengenai penggunaan teknologi air sub kritis dalam hidrolisis karbohidrat telah dilakukan. Ekstraksi karbohidrat dari dedak padi (Pourali dkk, 2009) ataupun dari *defatted rice bran* (Hata dkk, 2008) dengan air sub kritis telah dilakukan secara sistematis. Dalam penelitian yang telah dilakukan oleh Pourali dkk (2009) dengan waktu reaksi selama 5 menit pada suhu antara 100 – 350 °C (tekanan uap air) didapatkan yield glukosa, fruktosa dan sukrosa terbaik 15, 35, 85 mg/g dry matter pada suhu 200, 200, 140 °C secara berturut turut. Sementara itu, dengan menggunakan *defatted rice bran* sebagai bahan baku, Hata dkk (2008) berhasil mengekstrak total gula sebesar 0,3 g/L ekstrak pada suhu 200 °C dengan waktu 5 menit. Dari studi literature yang telah dilakukan, gas nitrogen dipilih sebagai pemberi tekanan dalam reaktor sub kritis. Ini disebabkan sifat nitrogen yang *inert* sehingga tidak ikut bereaksi (Tsigie dkk, 2012 ; Ju dkk, 2012 ; Huynh dkk, 2012). Penggunaan gas CO₂ belum banyak dipelajari dalam proses ekstraksi dan hidrolisis dalam air sub kritis. Produk ionik air diharapkan dapat bertambah dengan penggunaan gas CO₂ dan dapat memberikan keadaan asam pada medium sehingga dapat mempercepat laju

hidrolisis (Toor dkk,2011) dan memungkinkan dapat memfasilitasi reaksi esterifikasi berlangsung lebih cepat. Kelarutan gas CO₂ dalam air meningkatkan ketersediaan proton dalam larutan sehingga diharapkan dapat meningkatkan laju hidrolisis.

Dengan konsep biorefinery seperti dalam Gambar I.1, teknologi air sub kritis akan digunakan dalam sintesis biodiesel dan gula reduksi dengan memanfaatkan dedak padi sebagai bahan baku . Biorefinery merupakan suatu konsep proses terintegrasi dimana proses konversi biomassa dan semua peralatannya terintegrasi untuk menghasilkan bahan bakar, tenaga, dan bahan kimia dari biomassa (Demirbas dkk,2009). Meskipun telah banyak penelitian tentang aplikasi dari air sub kritis, namun penggunaan teknologi ini masih fokus pada satu rangkaian proses saja serta terbatas pada penggunaan N₂ sebagai gas penekan. Pembuatan biodiesel dan gula reduksi akan dilakukan secara simultan dan terintegrasi dalam satu reaktor sub kritis. Pemanfaatan teknologi air sub kritis dalam proses ekstraksi dan reaksi minyak dedak padi sebagai bahan baku biodiesel serta hidrolisis karbohidrat dedak padi untuk menghasilkan gula reduksi dalam satu rangkaian proses dipelajari secara sistematis . Adanya perbedaan kondisi operasi untuk produksi biodiesel dan gula reduksi dalam air sub kritis maka kombinasi proses dilakukan untuk mendapatkan hasil terbaik. Dua rute proses yang digunakan dalam penelitian ini adalah pembuatan gula reduksi diikuti dengan pembuatan biodiesel dan pembuat biodiesel diikuti dengan pembuatan gula reduksi.



Gambar I.1 Konsep biorefinery dari dedak padi, disusun berdasarkan

Pourali dkk,2009

I.2 Perumusan Masalah

Penggunaan pelarut organik dalam proses ekstraksi minyak dedak padi serta katalis dalam reaksi transesterifikasi dalam jumlah yang besar dalam proses pembuatan biodiesel menyebabkan metode ini tidak ramah lingkungan. Sementara proses hidrolisis polisakarida menjadi gula sederhana merupakan proses yang rumit serta tidak ramah lingkungan mengingat penggunaan asam ataupun basa dalam proses hidrolisis. Sehingga pada penelitian ini dikembangkan dan dipelajari metode terbaru yang lebih ramah lingkungan yaitu penggunaan teknologi air sub kritis dalam proses terintegrasi pembuatan biodiesel dan gula reduksi. Permasalahan dalam proses pembuatan biodiesel dan gula reduksi dari dedak padi dengan menggunakan teknologi air sub kritis adalah waktu hidrolisis

yang singkat berbanding terbalik dengan waktu ekstraksi dan reaksi transesterifikasi yang lama. Selain itu terbatas pada penggunaan gas N_2 sebagai gas penekan dalam berbagai penelitian yang telah dilakukan tidak memberikan nilai tambah dalam proses. Sehingga dalam penelitian ini permasalahan yang dirumuskan yaitu proses pembuatan gula reduksi dilanjutkan proses pembuatan biodiesel dan proses pembuatan biodiesel dan proses pembuatan gula reduksi dimana pengaruh beberapa kondisi operasi seperti waktu, suhu dan ratio methanol/ H_2O serta penggunaan gas CO_2 sebagai penekan akan dipelajari.

I.3 Batasan Masalah

Adapun batasan masalah dalam penelitian ini adalah :

1. Dedak padi yang digunakan berasal dari Lamongan dengan jenis IR 64, kemudian disimpan dalam lemari pendingin pada suhu dibawah $20^{\circ}C$ untuk mempertahankan kandungan FFA dalam dedak padi.
2. Kandungan FFA dianalisa dengan cara titrasi.
3. Kandungan total gula (gula reduksi) dianalisa menggunakan metode *phenol-sulfuric acid* sementara komposisi *deffated rice bran* dianalisa menggunakan metode Chesson.
4. Kandungan FAME dianalisa dengan *Gas Chromatography (GC)*.

I.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mempelajari pengaruh waktu, suhu, ratio methanol/ H_2O serta penggunaan gas penekan CO_2 dan N_2 terhadap pemanfaatan air sub kritis dalam proses ekstraksi dan reaksi transesterifikasi/esterifikasi dedak padi sebagai tahapan sintesis produksi biodiesel.
2. Mempelajari pengaruh waktu hidrolisis serta penggunaan gas penekan CO_2 dan N_2 terhadap pemanfaatan air sub kritis dalam proses hidrolisis karbohidrat dalam dedak padi untuk menghasilkan total gula.

I.5 Manfaat Penelitian

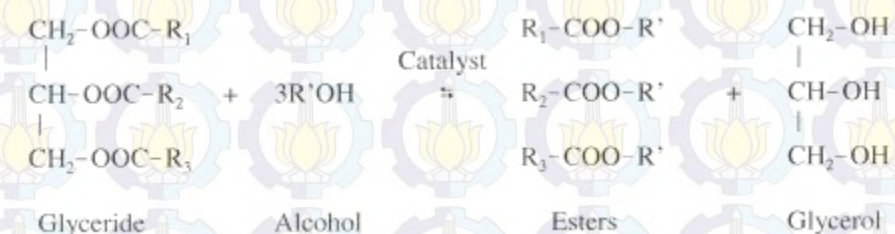
Hasil penelitian ini diharapkan dapat menjadi metode alternative dalam pembuatan biofuels yang terintegrasi dan lebih ramah lingkungan dengan bahan baku dedak padi sebagai salah satu solusi untuk mencegah semakin menipisnya minyak bumi.

BAB II KAJIAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI

II.1 Biodiesel

Biodiesel adalah bahan bakar terbarukan untuk mesin diesel yang terdiri dari mono alkil ester asam lemak dari minyak hayati ataupun dari lemak hewan. Biodiesel dapat digunakan baik secara langsung ataupun dicampurkan dengan bahan bakar diesel dari petroleum. Penggunaan biodiesel tidak membutuhkan modifikasi mesin karena biodiesel memiliki karakteristik seperti bahan bakar diesel dari petroleum.

Metode pembuatan biodiesel paling umum digunakan adalah dengan menggunakan transesterifikasi. Transesterifikasi merupakan reaksi dimana sebuah molekul trigliserida, yang merupakan sebuah ester, bereaksi dengan alkohol membentuk monoesters (biodiesel) dan alkohol yang lain (gliserol) (Gerpen). Katalis biasanya digunakan untuk meningkatkan laju reaksi dan yield. Karena reaksi merupakan reaksi reversible maka alkohol berlebih digunakan untuk mendorong kesetimbangan reaksi ke arah produk.



Gambar II.1 Reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol membentuk senyawa ester dan gliserol, diadaptasi dari Ma dan Hanna, 1999

Transesterifikasi minyak dengan alkohol dapat dilakukan menggunakan berbagai katalis dan di bawah kondisi yang bervariasi. Perbandingan dari berbagai proses transesterifikasi untuk menghasilkan biodiesel dari pengolahan minyak nabati ditunjukkan pada Tabel II.1. Proses konversi pada reaksi transesterifikasi dipengaruhi oleh faktor internal dan faktor eksternal. Faktor internal merupakan kondisi yang

berasal dari minyak, seperti kadar air dan asam lemak bebas. Sedangkan faktor eksternal merupakan kondisi yang berasal dari luar bahan, seperti suhu reaksi, waktu reaksi, kecepatan pengadukan, rasio metanol dan jenis katalis yang digunakan.

Tabel II.1 Perbandingan berbagai proses transesterifikasi

Variabel	Katalis basa ^{a,b,c}	Katalis asam ^{a,d}	Katalis heterogen ^{b,e}	Katalis enzim ^{a,b,f}	Alkohol superkritis ^{a,b,g}
Waktu reaksi	0,5-1 jam	>24 jam	0,5-3 jam	1-8 jam	2-4 menit
Suhu reaksi (°C)	60-70	60-70	30-200	30-40	>239
FFAdalam bahan baku	Produk saponifikasi	Ester	Ester	Ester	Ester

^a Marchetti, dkk., (2008)

^b Bunyakiat, dkk., (2006)

^c Rashid dan Anwar, (2008)

^d Freedman, dkk., (1984)

^e Liu, dkk., (2008)

^f Estela dan Otero, (2006)

^g Saka, dan Kusdiana, (2001)

Produksi biodiesel secara komersial menggunakan bahan baku yang berasal dari minyak hayati contohnya minyak kedelai di US, minyak bunga matahari di Eropa, minyak sawit di Asia tenggara dan minyak kelapa di Pilipina. (Murugesan, 2008) telah lama dilakukan. Penggunaan edible oil seperti yang telah disebutkan diatas, menyebabkan biaya produksi biodiesel sangat tinggi. Total biaya produksi pembuatan biodiesel hampir 60–70% (Haas dkk, 2004) atau 75–88% (Bozbas, 2008; Dorado dkk, 2006; Haas dkk, 2006) diserap untuk pengadaan bahan baku. Salah satu cara untuk mengurangi biaya produksi adalah menggunakan bahan baku yang murah seperti dedak padi yang merupakan limbah dari industri penggilingan padi. Dedak padi merupakan bahan baku biodiesel yang menjanjikan, kandungan lipid dalam dedak padi bisa mencapai 18 % (Hata dkk,2008), 15 -23% (Zullaikah dkk,2005).

Minyak dedak padi atau lebih dikenal dengan *rice bran oil* (RBO) merupakan minyak hasil ekstraksi dedak padi dengan menggunakan solvent (misalnya *n-hexane*).

Minyak dedak mengandung beberapa jenis lemak, yaitu 47% lemak *monounsaturated*, 33% *polyunsaturated*, dan 20% *saturated*, serta asam lemak yaitu *asam oleat* 38,4%, *linoleat* 34,4%, *linolenat* 2,2%, *palmitat* 21,5%, dan *stearate* 2,9% (Hadipernata dkk,2007)

Berbagai proses produksi biodiesel dari dedak padi terus dikembangkan untuk mendapatkan metode yang murah, efisien dan ramah lingkungan. Lin dkk (2009) melakukan sintesis biodiesel dari minyak dedak padi menggunakan tiga tahapan yaitu pertama adalah proses pretreatment berupa proses esterifikasi untuk menurunkan nilai asam yang dilakukan dua kali sampai nilai asam dibawah 1 mg KOH/g. Tahapan kedua adalah proses transesterifikasi dengan bantuan katalis basa dan tahapan terakhir adalah pemurnian produk untuk mengetahui spesifikasi bahan bakar yang dihasilkan. Dengan menggunakan ratio molar methanol : minyak adalah 6:1, waktu reaksi 60 menit dimana dapat menurunkan nilai asam dari 40 menjadi 4,8 mg KOH/g merupakan kondisi terbaik untuk pretreatment pertama . Sementara itu untuk pretreatment kedua , dengan menggunakan ratio molar methanol : minyak adalah 7:1, waktu reaksi 60 menit dapat menurunkan nilai asam menjadi 0,9 mg KOH/g . Kondisi terbaik tahap kedua, proses transesterifikasi, adalah sebagai berikut methanol/oil molar ratio 6:1, katalis 0,9% w/w, temperature reaksi 60°C, waktu reaksi 60 min dengan konversi efisien adalah 98,7%. Penggunaan methanol berlebih bertujuan untuk mendorong reaksi ke arah pembentukan produk, namun di sisi lain saat penggunaan methanol ditingkatkan maka yield yang diperoleh akan menurun. Fenomena ini disebabkan oleh kelarutan glycerol yang semakin meningkat pada methanol berlebih mendorong keseimbangan reaksi ke arah kiri sehingga yield yang diperoleh menurun. Sementara hasil uji spesifikasi biodiesel yang diperoleh menunjukan bahwa banyak parameter yang sesuai dengan spesifikasi standar ASTM D6751-02 and DIN V51606.

Metode dua tahap methanolisis berkatalis asam dikembangkan oleh Zullaikah dkk (2005) untuk mendapatkan FAME dari minyak dedak padi yang mengandung

FFA tinggi dalam waktu yang masih dapat diterima. Dengan kondisi operasi tahap pertama sebagai berikut 60 °C , asam sulfat 2 wt% dan oil/methanol molar ratio 1:5, waktu reaksi 2 jam, lebih 98% FFA terkonversi menjadi ME. Komposisi produk tahap pertama adalah 62 % FAME, 3,2 % FFA dan 34,8% acylglycerides. Methanolisis produk tahap pertama pada suhu 100 °C menghasilkan lebih dari 96% FAME dengan total waktu reaksi 8 jam. Kompleksitas metode dua tahap (asam – asam atau asam – basa) membuat proses produksi biodiesel tidak efektif dan mahal. Selain itu metode ini masih membutuhkan waktu yang cukup lama untuk mendapatkan yield yang tinggi.

Metode in situ diperkenalkan untuk mempersingkat dan menyederhanakan proses produksi biodiesel dari dedak padi sehingga lebih efektif dan efisien. Özgül-Yücel and Türkay (2002) telah mempelajari pengaruh kandungan FFA di dedak padi pada proses in-situ esterifikasi dengan kondisi operasi sebagai berikut: 50 g dedak padi, 5 mL asam sulfat, 200 mL methanol, dan suhu 65 °C selama 30 min. Kandungan FAME di produk adalah 57,6 ; 71,0 ; 77,1 ; 80,5 ; 83,1 dan 86,2 % untuk dedak padi dengan kandungan awal FFA masing-masing 16,6; 37,3; 45,2; 56,0; 71,8; dan 84,5%. Namun, analisa produk tentang nilai yieldnya tidak dilaporkan.

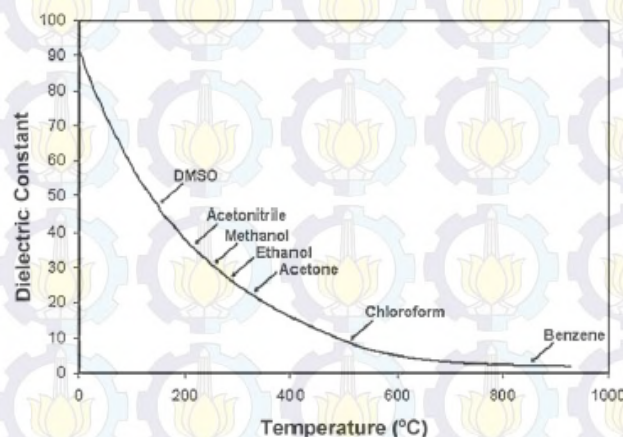
In situ esterifikasi juga dilakukan oleh Gunawan dkk (2011) untuk menghasilkan FAMES dari dedak padi. Dengan kondisi operasi sebagai berikut ratio methanol terhadap dedak padi 5 mL/g, konsentrasi asam sulfat dalam methanol adalah 1,5 vol %, dan waktu reaksi 60 min diperoleh yield FAMES dengan kemurnian yang tinggi (97%) dan recovery (50%). Hasil penelitian menunjukkan bahwa laju konversi FFAs menjadi FAMES berlangsung sangat cepat pada 60 menit pertama setelah itu laju konversi menurun. Penggunaan 1,5 % (v/v) asam sulfat dalam methanol menghasilkan FAMES yang hampir sama saat menggunakan 5 % (v/v). Kemurnian FAMES stabil dengan kenaikan konsentrasi asam sulfat. Namun penggunaan asam sulfat yang tinggi dapat menyebabkan terjadinya perubahan warna dedak padi menjadi semakin gelap dan lengket.

Shiu dkk (2010) melakukan produksi biodiesel dari dedak padi dengan menggunakan reaksi in situ dua tahap (berkatalis asam diikuti dengan katalis basa). Pengaruh beberapa kondisi operasi seperti ratio MeOH : dedak padi, jumlah katalis, dan waktu reaksi dipelajari secara sistematis. Pada proses in situ esterifikasi, penggunaan perbandingan methanol : dedak padi sampai 15 ml/g memberikan efek positif yaitu meningkatnya FAMES yang diperoleh. Penggunaan methanol berlebih bertujuan untuk mendorong pembentukan FAMES mengingat reaksi esterifikasi merupakan reaksi reversible. Penggunaan methanol lebih dari 20 ml/g menyebabkan penurunan produk FAMES yang mungkin dikarenakan oleh kecenderungan methanol untuk mengekstrak komponen yang lebih polar dibandingkan lipid. Sementara itu pengaruh waktu reaksi menunjukkan bahwa setelah 4 jam proses in situ esterifikasi dilakukan, sisa FFA hanya berkisar 0.21 %. Acylglycerol dan FFAs harus diekstrak terlebih dahulu untuk kemudian dapat bereaksi dengan methanol. Proses ekstraksi lipid dengan methanol merupakan proses yang lambat, membutuhkan 2-3 jam untuk mengekstrak sebagian besar lipid. Reaksi antara FFAs dan methanol dengan katalis asam merupakan reaksi yang sangat cepat. Jumlah katalis optimum untuk proses in situ esterifikasi didapatkan pada angka 18.4 % menghasilkan yield 23 % dan kandungan FAMES 42%. Penambahan 8 ml NaOH untuk proses in situ transesterifikasi memberikan yield terbaik yaitu 84 %. Meskipun dapat menyederhanakan proses produksi serta memperoleh yield yang tinggi dalam waktu yang cukup singkat, namun methanol dan katalis dalam jumlah yang berlebih dibutuhkan dalam metode in situ.

Kasim dkk. (2009) mencoba menggunakan metode in-situ dalam kondisi superkritik untuk membuat biodiesel dari dedak padi. Untuk mendapatkan konversi yang tinggi, ratio methanol terhadap minyak harus lebih dari 40. Penggunaan temperature diatas 280 C memberikan pengaruh yang signifikan untuk menaikkan laju konversi. Dengan kondisi operasi $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 30\text{ MPa}$ (gas CO_2 digunakan sebagai gas injeksi untuk meningkat tekanan dalam reaktor), $t = 5$ menit memberikan

hasil yang tidak memuaskan, yield maksimum yang diperoleh hanya 51,28 %. Ini disebabkan karena hanya sebagian neutral lipid terlarut dalam solvent, sebagian yang lain masih berada dalam matrik dedak padi. Kandungan FFAs mengalami peningkatan dari 12,3 % menjadi 16,3 % setelah reaksi berlangsung. Hal ini sebagai dampak dari termal degradasi diikuti oleh reaksi radikal, dehidrasi dan dehidrogenasi acylglycerol pada temperature tinggi selama reaksi.

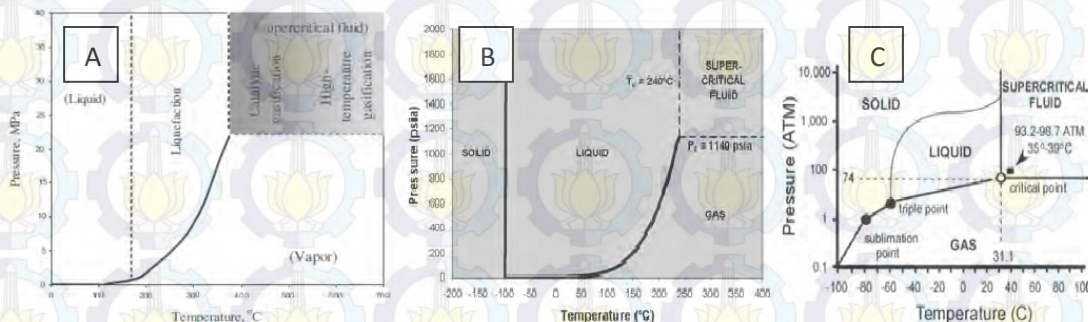
Teknologi air sub kritis merupakan teknologi ramah lingkungan yang secara luas dapat diaplikasikan dalam proses ekstraksi, dan hidrolisis dari senyawa organik. Kemampuan air sub kritis sebagai solvent berkaitan dengan polaritas air yang dapat di atur. Polaritas air sub kritis dapat di ukur dari nilai konstanta dielektrik (Carr dkk, 2011) . Saat temperature air meningkat di atas 100 °C, konstanta dielektrik air menjadi hampir sama dengan organik solven pada kondisi ambien seperti terlihat pada Gambar II.2.



Gambar II.2 Perubahan Konstanta Dielektrik Air Sub Kritis terhadap kenaikan temperature. Perbandingan dengan organic solvent pada kondisi ambien, diadaptasi dari Carr dkk,2011

Produk ionik air (K_w) relatif tinggi pada range kondisi sub kritis (10^{-12} dibandingkan dengan 10^{-14} pada kondisi ambient). Tingginya kandungan ion H^+ dan OH^- pada kondisi sub kritis dapat digunakan untuk mempercepat reaksi berkatalis

,baik katalis asam maupun basa seperti hidrolisis biomassa. Densitas air sub kritis berkisar antara densitas pada kondisi ambient dan pada kondisi super kritis. Meskipun pada suhu tinggi, kompresibiliti air sub kritis masih rendah. Densitas yang relatif tinggi dikombinasi dengan konstanta disosiasi yang tinggi, air sub kritis mendukung terjadinya reaksi ionic (Toor dkk,2011).



Gambar II.3 Diagram Fase air (A) , methanol (B) dan CO₂ (C)

Proses ekstraksi dalam air subkritis memiliki tiga tahapan yang sangat mempengaruhi efektifitas dari proses ekstraksi, yaitu :

1. Desorpsi komponen terlarut dari matrik dimana ekstrak tersebut terikat. Semakin tinggi suhu reaksi maka semakin banyak komponen terlarut lepas dari matriknya.
2. Difusi air subkritis ke dalam matrik organik. Semakin tinggi suhu reaksi, maka akan menyebabkan air memiliki viskositas dan tegangan permukaan interface yang lebih rendah. Hal ini menyebabkan air subkritis bias lebih banyak berdifusi.
3. Disolusi komponen analit ke dalam air subkritis karena terjadinya perbedaan konsentrasi antara matrik dan air subkritis (Carr dkk, 2011).

Penggunaan teknologi air sub kritis mulai dikembangkan dalam proses produksi biodiesel, baik dalam proses ekstraksi , ataupun sebagai medium reaksi berkatalis. Yi – Hsu Ju dkk (2012) melakukan sintesis biodiesel dengan menggunakan air – methanol sub kritis. Dengan menggunakan 1 gr minyak kedelai

dicampur dengan air dan methanol 24 gr, dengan suhu reaksi 175 °C dan tekanan sebesar 3,5 MPa didapatkan bahwa dengan waktu reaksi selama 4 jam konversi mencapai 64 % sementara untuk waktu reaksi selama 8 jam, konversi FAME dapat mencapai 95 %. Air memainkan peranan penting pada proses transesterifikasi dibawah kondisi sub kritis. Semakin besar kandungan air , maka konversi FAME akan semakin menurun. Dengan kandungan air sebesar 80% berat , 64% konversi FAME didapatkan. Nilai ini akan meningkat secara signifikan mencapai 96% saat menggunakan air sebesar 5 % berat.

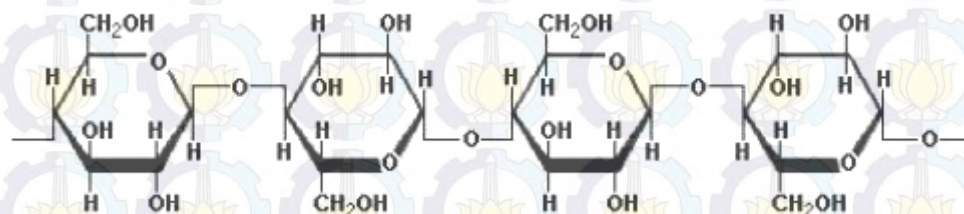
Yeshitila Asteraye dkk (2012) mencoba menggunakan metode in-situ di bawah kondisi sub kritis untuk produksi biodiesel dari *Chlorella vulgaris*. Pengaruh waktu reaksi, pengaruh pengadukan serta jumlah methanol dipelajari secara sistematis. Waktu reaksi yang lama (≥ 4 jam) penting untuk mendapatkan yield yang tinggi selama proses in situ. Ini dibutuhkan untuk memecah dinding sel, dan kemudian mengekstrak lipida yang akan bereaksi dengan methanol. Sementara itu , pengadukan dilakukan untuk memastikan bahwa minyak bercampur dengan methanol. Pengaruh pengadukan dalam penelitian ini tidak cukup signifikan. Maksimum yield biodiesel yang didapatkan sebesar 0,29 gr/gr biomassa kering. Ini didapatkan dengan kondisi operasi 5 gr biomassa basah (mengandung 80% air), 20 ml methanol. 175 °C. tekanan 35 bar dengan disertai pengadukan selama 4 jam.

Lien Huong Huynh dkk (2012) melakukan pembuatan FAME dari *activated sludge* tanpa menggunakan katalis dalam air dan metanol subkritis. Hasil penelitian ini menunjukkan perbedaan antara metode air - metanol sub kritis dengan metode konvensional dengan menggunakan katalis asam sulfat. Dengan menggunakan metode air - methanol sub kritis, FFAs masih terdapat dalam produk sebagai akibat dari reaksi metanolisis neutral lipid dan reaksi hidrolisis ester terjadi secara simultan. Konversi 90 % tercapai pada kondisi operasi sebagai berikut temperature 175 °C, tekanan 3,5 MPa, ratio methanol terhadap *sludge* adalah 30 (ml/g) dan kandungan air dalam sludge sebesar 84 % wt selama 24 jam

II.2 Gula reduksi

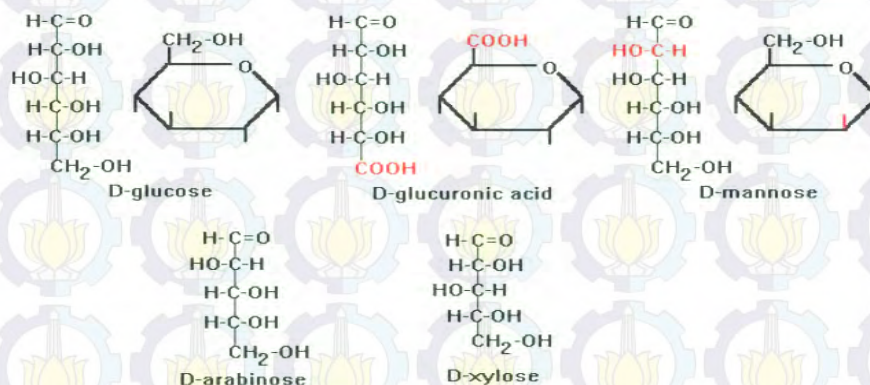
Gula reduksi merupakan gula yang memiliki bentuk rantai terbuka yang memiliki gugus aldehyde atau *free hemicetal* (Prado dkk,2014) . Hidrolisis karbohidrat akan menghasilkan berbagai macam gula reduksi dan sakarida yang lainnya. Prinsip dari hidrolisis pati pada dasarnya adalah pemutusan rantai polimer pati menjadi unit-unit dekstrosa ($C_6H_{12}O_6$). Pemutusan rantai polimer tersebut dapat dilakukan dengan berbagai metode, misalnya secara enzimatik, kimiawi ataupun kombinasi keduanya. Hidrolisis secara enzimatik memiliki perbedaan mendasar dibandingkan hidrolisis secara kimiawi dan fisik dalam hal spesifitas pemutusan rantai polimer pati. Hidrolisis secara kimiawi dan fisik akan memutus rantai polimer secara acak, sedangkan hidrolisis enzimatik akan memutus rantai polimer secara spesifik pada percabangan tertentu (Musanif).

Lignoselulosa memiliki basic struktur yang sama namun sangat bervariasi dalam komposisi kimia dan struktur fisik. Secara umum, material ini mengandung 30-60 % selulosa, 10-30 % hemiselulosa dan 10-20 % lignin. Selulosa berguna untuk memberikan kekuatan dan fleksibilitas, sementara lignin mendukung dan menjaga selulosa dari serangan biologi dan kimia. Hemiselulosa mengikat lignin dan selulosa (Lee,1991). Selulosa terdiri dari unit monomer D-glukosa yang terikat pada ikatan 1,4-glikosidik. Selulosa cenderung membentuk mikrofibril melalui ikatan inter dan intra molekuler sehingga memberikan struktur yang larut. Mikrofibril selulosa terdiri dari 2 tipe, yaitu kristalin dan amorf.



Gambar II.4 Struktur Selulosa

Hemiselulosa umumnya dikelompokkan berdasarkan residu gula utama yang menyusun rangkanya, seperti: xylan, mannan, galactan, dan glucan, dengan xylan dan mannan adalah gugus utama dari hemiselulosa. Hemiselulosa terikat dengan polisakarida, protein dan lignin dan lebih mudah larut dibandingkan dengan selulosa. Lignin adalah polimer tri-dimensional phenylpropanoid yang dihubungkan dengan beberapa ikatan berbeda antara karbon-ke-karbon dan beberapa ikatan lain antara unit phenylpropane yang tidak mudah dihirolisis (Bodanzky, 1993). Di alam lignin ditemukan sebagai bagian integral dari dinding sel tanaman, terbenam di dalam polimer matrik dari selulosa dan hemiselulosa.



Gambar II.5 Beberapa gula penyusun hemiselulosa

Komponen bahan berbasis lignoselulosa sangatlah kompleks, sehingga dalam penggunaannya sebagai substrat untuk produksi bioetanol harus melalui beberapa tahapan, antara lain delignifikasi untuk melepas selulosa dan hemiselulosa dari ikatan kompleks lignin, depolimerisasi untuk mendapatkan gula bebas dan fermentasi gula heksosa dan pentosa untuk mendapatkan produksi bioetanol (Trisanti, 2009).

Saat melakukan hidrolisis menggunakan enzim, biomassa yang tidak melalui proses pretreatment terlebih dahulu akan secara ekstrem melawan pencernaan secara enzimatik. Proses pretreatment diperlukan untuk mengganggu dinding sel tanaman dan untuk meningkatkan akses enzim ke polisakarida. Pretreatment secara kimia dapat dilakukan secara bervariasi mulai dari keadaan sangat asam sampai keadaan cukup basa. Pretreatment asam akan menghidrolisis fraksi hemiselulosa dan

meninggalkan selulosa dan lignin utuh dalam *residual solid*. Sedangkan penggunaan basa akan cenderung berpengaruh pada komponen lignin dan meninggalkan baik hemiselulosa dan selulosa dalam keadaan utuh. Pretreatment secara kimia juga memberikan pengaruh pada komposisi non gula hasil hidrolisis. Pretreatment asam mungkin akan menghasilkan furfural konsentrasi tinggi dalam fase liquid, sedangkan kondisi basa mungkin akan menghasilkan ferulate dan asetat konsentrasi tinggi dalam hasil hidrolisis. Komponen ini akan mengganggu proses fermentasi oleh mikroorganisme (Gray dkk, 2006).

Kandungan karbohidrat dalam dedak padi bisa mencapai ± 52 %. Komposisi karbohidrat dalam dedak padi adalah selulosa (40–60 %), hemiselulosa (20–30 %), dan lignin (15–30 %) (Irawadi,1990); selulosa (42,8 %), hemiselulosa (24,4 %), lignin (2,1 %) (Ardiansyah,2010). Jumlah kandungan karbohidrat dalam dedak padi bervariasi tergantung jenis padi yang digunakan. Dengan dasar tersebut maka dedak padi dapat menjadi bahan baku pembuatan bioethanol yang menjanjikan. Watanabe dkk (2009) memanfaatkan *rice washing drainage* sebagai bahan baku dalam pembuatan bioethanol. Kandungan partikel solid didalamnya dapat diaplikasikan sebagai generasi kedua bioethanol. Penggunaan yeast *S.cerevisiae* dalam proses fermentasi dikarenakan yeast ini tahan terhadap ethanol konsentrasi tinggi dan komponen inhibitor , namun yeast ini tidak memiliki enzim amylolytic (α -amylase dan glucoamylase) yang berguna untuk proses sakarifikasi. Partikel solid dalam *rice washing drainage* hanya mengandung α -glucosidase sehingga enzim amylolytic yang lainnya perlu ditambahkan untuk mendapatkan proses sakarifikasi yang lengkap. Untuk itu dedak padi ditambahkan dalam *rice washing drainage* yang dijadikan sumber enzim amylolytic. Semakin banyak dedak padi ditambahkan dalam *rice washing drainage* ,maka produktifitas ethanol juga mengalami kenaikan. Pencampuran dedak padi dan *rice washing drainage* memberikan hasil yang lebih baik dari pada hanya menggunakan *rice washing drainage*. 5,4 g/l glukosa dan 6,7 g/l sukrosa diproduksi dalam proses inkubasi 3 jam pada suhu 15 °C dengan

mencampur kedua bahan, namun hanya sukrosa 6,5 g/l yang terdeteksi saat menggunakan *rice washing drainage* tanpa penambahan dedak padi. Hasil ini menunjukkan bahwa dedak padi memiliki enzim sakarifikasi dan karbohidrat (seperti pati /gula bebas) untuk fermentasi ethanol.

Berbagai metode pretreatment telah dicoba untuk diaplikasikan dalam proses pembuatan bioethanol berbahan baku jerami padi oleh Yoswathana dkk (2010). Pretreatment secara kimiawi menggunakan asam dan basa serta pretreatment secara fisik menggunakan air sub kritis dan ultrasound dipelajari secara sistematis. Pretreatment dengan menggunakan enzim juga dilakukan setelah dilakukan pretreatment secara kimiawi ataupun secara fisik untuk meningkatkan konversi lignoselulosa menjadi gula. Dengan menggunakan asam pada suhu 121 °C , waktu 5 menit, konsentrasi asam sulfat 1 % diperoleh 21,45 % gula (w/w). Sementara itu setelah dikombinasikan dengan enzim maka lebih dari 37 % gula (w/w) dan 28 % gula (w/w) dapat diperoleh untuk asam dan basa pretreated sample secara berurutan. Metode air sub kritis merupakan metode fisik yang efektif. Dengan menggunakan air sub kritis pada suhu 200 °C dan waktu selama 10 menit dilanjutkan dengan pretreatment enzim menghasilkan hampir 17 % gula (w/w). Kombinasi pretreatment asam dan ultrasound sebelum dilanjutkan dengan enzim merupakan kombinasi pretreatment terbaik dengan menghasilkan hampir 44 % gula (w/w).

Air sub kritis diperkenalkan sebagai metode alternatif ramah lingkungan untuk proses hidrolisis berbagai biomassa untuk mendapatkan produk turunan, salah satunya mendapatkan gula reduksi sebagai bahan baku pembuatan bioethanol dari hidrolisis karbohidrat. Produk degradasi dari berbagai komponen biomassa dalam air sub kritis sangat berbeda – beda. Namun mekanisme reaksi dasar dapat dijelaskan sebagai berikut 1) proses depolimerisasi biomassa, 2) dekomposisi monomer biomassa melalui proses dehidrasi, dekarboksilasi dan deaminisasi, 3) rekombinasi fragment yang reaktif (Toor dkk, 2011).

Berbagai penelitian tentang penggunaan air sub kritis dalam proses hidrolisis karbohidrat telah banyak dilaporkan. Di bawah kondisi hydrothermal, karbohidrat mengalami hidrolisis dengan cepat menghasilkan glukosa dan sakarida lainnya sebagai produk dimana akan terdegradasi lanjut menjadi furfural, 5-HMF, formic acid dan levulinic acid. Laju hidrolisis bervariasi tergantung jenis karbohidrat yang digunakan. Hemiselulosa dan pati akan lebih mudah terhidrolisis dibandingkan selulosa (Toor dkk, 2011).

Proses hydrothermal dilaporkan memiliki potensi untuk melarutkan sebagian besar hemiselulosa sekaligus meminimalisir hidrolisa selulosa dan reaksi degradasi gula (Perez dan Ballesteros, 2008). Pada kondisi ini, struktur ikatan lignin akan terurai akibat perlakuan hydrothermal sedangkan hemiselulosa dan selulosa akan terlarut dalam air sehingga struktur selulosa akan lebih mudah ditembus oleh perlakuan biologis (enzimatik).


Omid Pourali dkk (2008) telah mempelajari penggunaan air sub kritis untuk mendapatkan material yang bermanfaat dari dedak padi. Dengan menggunakan 3 gr dedak padi dan 18 ml air distilat dalam reaktor sub kritis didapatkan dengan waktu reaksi 5 menit, maksimum yield minyak dedak padi, sebagai fase terlarut dalam hexane, didapatkan sebesar 27 %. Sebagai sumber kaya polisakarida, polisakarida dedak padi dalam air sub kritis akan terhidrolisa menjadi gula yang larut dalam air. Ditemukan bahwa maksimum yield gula yang dapat dihasilkan mendekati 20% dari berat kering dedak padi. Ini merupakan bahan baku yang sangat cocok untuk produksi bioethanol.

Shigeru Hata dkk (2008) mengekstraksi *deffated rice bran* dengan menggunakan air sub kritis. Konsentrasi total gula tertinggi didapatkan pada temperature ekstraksi 200 °C yaitu 0,3 g/L dan mengalami penurunan dengan kenaikan temperature. Konsentrasi total gula mengalami penurunan seiring dengan kenaikan waktu reaksi. Pada suhu ekstraksi 200 °C, konsentrasi total gula awal sebesar 0,3 g/L turun menjadi 0,08 g/L dengan waktu ekstraksi selama 60 menit.

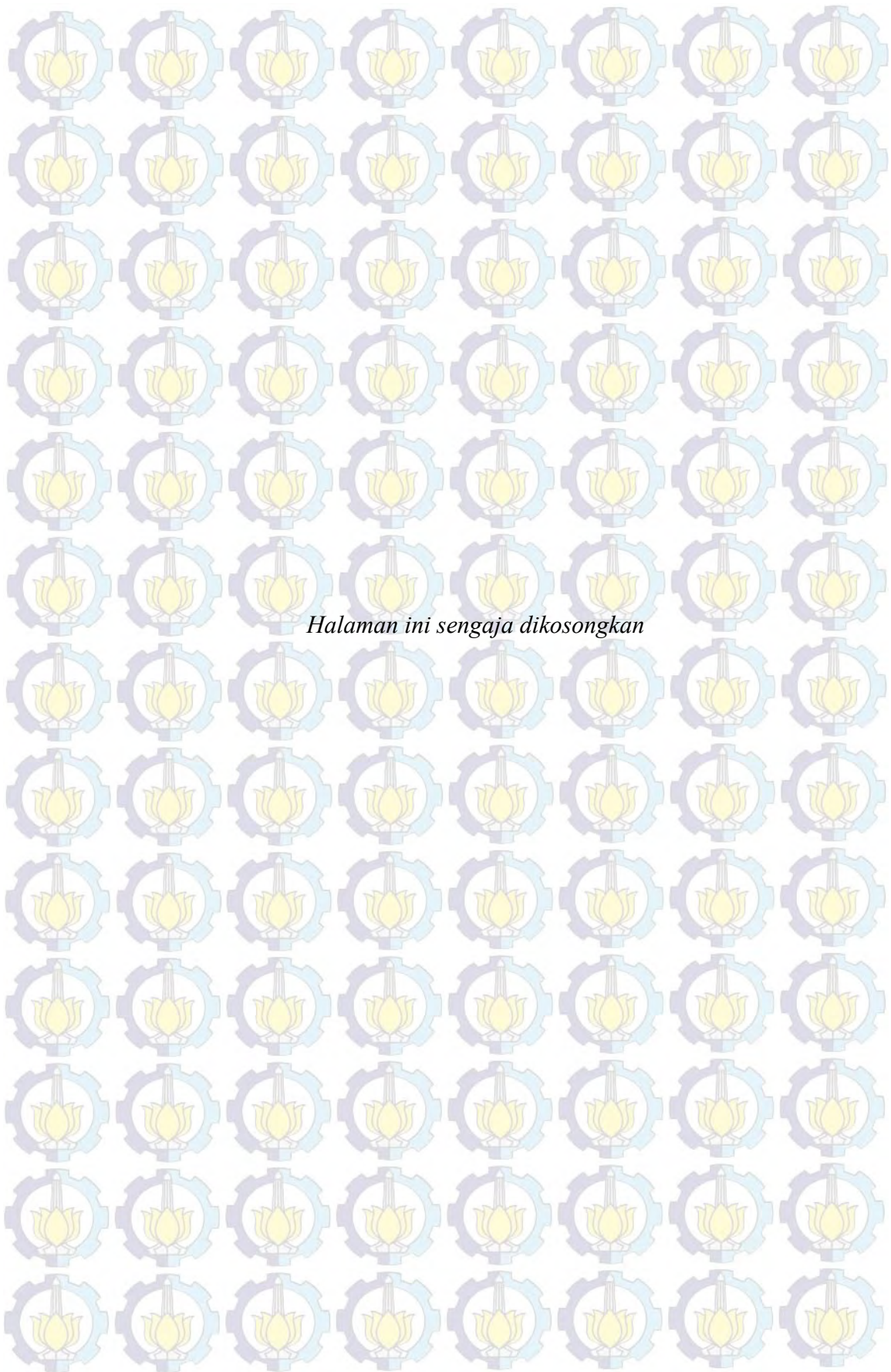
Saqib Sohail Toor dkk (2011) melakukan tinjauan terhadap proses hidrotermal liquifikasi biomasa, yaitu penggunaan teknologi air sub kritis. Berdasarkan observasi yang telah dilakukan oleh Rogalinski dkk, hidrolisis selulosa meningkat menjadi sepuluh kali lipat pada range suhu 240 – 310 °C pada tekanan operasi 25 MPa. Konversi selulosa mencapai 100 % pada suhu operasi 280° C selama 2 menit. Penambahan CO₂ memberikan pengaruh yang signifikan terhadap peningkatan laju hidrolisis. Ini disebabkan terbentuknya asam karbonat yang bertindak sebagai katalis asam. Sementara itu hasil penelitian tentang dekomposisi pati (dari kentang) juga dilaporkan. Dengan menggunakan reaktor batch, range suhu 180-240° C tanpa menggunakan katalis didapatkan bahwa yield maksimum glukosa yaitu 60 % didapatkan pada kondisi operasi T = 200° C, t = 30 menit / T = 220 °C, t = 10 menit . Pati secara sempurna terlarut setelah 10 menit pada suhu 180 °C. Funazuruki melaporkan bahwa penambahan CO₂ dapat meningkatkan laju hidrolisis pati.

Jung-Nam Park dkk (2012) melakukan penelitian tentang produksi gula reduksi dari rumput laut *Laminaria Japonica* dengan menggunakan hidrolisis air sub kritis. Dalam reaktor batch volume 200 cm³ , dengan pencampuran 3 gr rumput laut dan 150 ml air distilat , range suhu 200 – 280 °C, range tekanan 1,3 – 6 MPa , range waktu hidrolisis 28 – 42 menit. Kenaikan suhu dan perpanjangan waktu hidrolisis menyebabkan pengurangan gula reduksi yang dihasilkan, ini disebabkan oleh degradasi lebih lanjut glukosa. Hasil yang sama diperoleh saat mempelajari pengaruh keberadaan minyak dalam rumput laut, penghilangan minyak rumput laut cenderung menurunkan produksi gula reduksi. Penggunaan katalis memberikan peningkatan terhadap produksi gula reduksi jika dibandingkan tanpa menggunakan katalis. Gula reduksi tertinggi diperoleh pada suhu 200 °C sebesar 814,10 mg / 100 g dengan penambahan 1 % asam asetat.

Tsigie dkk (2012) mempelajari penggunaan air sub kritis sebagai metode pretreatment dalam proses pembuatan bioethanol berbahan baku *Yarrowia lipolytica*



Po 1 g. Tanpa melalui proses pretreatment menggunakan air sub kritis, meningkatnya suhu hidrolisis menghasilkan laju hidrolisis yang lebih tinggi. Namun penggunaan suhu yang terlalu tinggi akan mendegradasi gula lebih lanjut menjadi 5-HMF dan furfural yang merupakan inhibitor dalam proses fermentasi. Suhu optimum hidrolisis terjadi pada suhu 120 °C , ratio biomassa : larutan asam 1: 10, dimana dihasilkan glukosa dengan konsentrasi 35,89 g/L. Sementara konsentrasi asam sulfat optimum adalah 6% , degradasi akan terjadi saat penggunaan asam sulfat sangat tinggi. Sementara itu, dengan menaikkan suhu pretreatment air sub kritis dari 100 ke 120 °C akan meningkatkan konsentrasi glukosa yang diperoleh. Namun peningkatan suhu pretreatment lebih lanjut akan menurunkan konsentrasi glukosa. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan pretreatment air sub kritis akan menghasilkan glukosa dengan konsentrasi lebih tinggi namun konsentrasi inhibitor juga lebih tinggi dibandingkan dengan tanpa pretreatment.



BAB III

METODE PENELITIAN

III.1 Bahan baku

Dedak padi yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari daerah Lamongan dengan jenis IR 64. Dedak padi disaring untuk memisahkan impurities yang terikut di dalam dedak padi setelah itu disimpan dalam lemari pendingin untuk menjaga kadar FFA di dalam bahan baku. Semua bahan yang digunakan dalam penelitian ini baik gas (CO_2 dan N_2) maupun pelarut (Methanol, N-Hexana dll) diperoleh dari PT Genta Prima dan PT Brataco di Surabaya secara berurutan.

III.2 Rute I - Pembuatan biodiesel bersama dengan gula dalam air dan methanol subkritis

Dedak padi (5 gr) , air dan methanol dengan ratio tertentu dimasukkan ke dalam reaktor subkritis (Gambar III.1) yang dilengkapi dengan pemanas eksternal. Reaktor terbuat dari *stainless steel* dan memiliki volume 100 mL. Suhu pemanas diatur sesuai dengan variabel yang diinginkan dan diukur dengan menggunakan termokopel. Reaktor diinjeksi dengan gas CO_2 atau N_2 untuk menaikkan tekanan dan untuk memastikan reaksi terjadi dalam kondisi subkritis. Setelah waktu reaksi tercapai, reaksi dihentikan dan segera dilakukan pendinginan menggunakan air dingin. Heksan kemudian ditambahkan ke dalam campuran produk untuk mengekstrak FAMES yang ada di dalam produk. Fase heksan yang mengandung FAMES kemudian dipisahkan. Langkah ini diulangi hingga lima kali. Semua produk kemudian dikumpulkan dan didistilasi untuk menguapkan heksan. Produk untuk selanjutnya dianalisa menggunakan GC (*gas chromatography*). Sementara itu untuk fase terlarut dalam air dan fase solid dipisahkan dengan menggunakan proses filtrasi. Untuk memastikan fase terlarut dalam air telah terambil maka dilakukan proses pencucian fase solid dengan menggunakan air. Produk yang didapatkan baik berupa fase solid dan fase terlarut dalam air kemudian disimpan untuk dianalisa menggunakan metode Chesson dan *phenol-sulfuric acid* secara berurutan.

III.3 Rute II - Pembuatan gula dilanjutkan dengan pembuatan biodiesel dalam air dan methanol subkritis

Dedak padi (5 gr) dan air (30 ml) dimasukkan ke dalam reaktor subkritis yang dilengkapi dengan pemanas eksternal. Suhu reaktor diatur pada suhu 200°C dan diukur dengan menggunakan termokopel. Reaktor diinjeksi dengan gas CO₂ atau N₂ untuk menaikkan tekanan dan untuk memastikan reaksi terjadi dalam kondisi subkritis. Setelah waktu reaksi tercapai, reaksi dihentikan dan segera dilakukan pendinginan menggunakan air dingin. Heksan kemudian ditambahkan ke dalam campuran produk untuk mengekstrak minyak dedak padi yang ada. Fase heksan yang mengandung minyak dedak padi kemudian dipisahkan. Langkah ini diulangi hingga lima kali. Semua produk kemudian dikumpulkan dan didistilasi untuk menguapkan heksan. Minyak dedak padi yang diperoleh disimpan untuk digunakan dalam proses selanjutnya. Sementara itu fase terlarut di dalam air dan fase solid dipisahkan dengan menggunakan proses filtrasi. Untuk memastikan fase terlarut dalam air telah terambil maka dilakukan proses pencucian fase solid dengan menggunakan air. Untuk selanjutnya fase terlarut dalam air dianalisa kadar total gula. Minyak dedak padi dan fase solid kemudian ditambahkan dengan air (20 ml), methanol (20 ml) dan kemudian dimasukan dalam reaktor untuk direaksikan lanjut. Tekanan reaktor, suhu dan waktu reaksi diatur pada 40 bar, 200°C dan 3 jam berturut turut. Setelah reaksi selesai, dilakukan proses pendinginan dengan menggunakan air dingin. Produk diekstraksi menggunakan heksan sebanyak 5 kali. Selanjutnya fase terlarut heksana didistilasi untuk mendapat biodiesel. Biodiesel yang didapatkan disimpan untuk selanjutnya dianalisa.

III.4 Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

- Variabel Tetap.
 1. Dedak Padi berasal dari daerah Lamongan dengan jenis IR 64 seberat 5 gram

2. Tekanan operasi 40 bar

- Variabel Berubah.

Penelitian dilakukan melalui dua rute proses dimana tiap tahapan proses akan menggunakan variable berubah sebagai berikut :

1. Pembuatan biodiesel dan gula , variable yang digunakan dalam tahapan ini adalah waktu (1, 3, 5, 7, 8 jam) ,temperature (160,170,180,200,215 °C) dan perbandingan methanol : H₂O (5/35;10/30; 20/20; 30/10; 35/5 ml/ml).

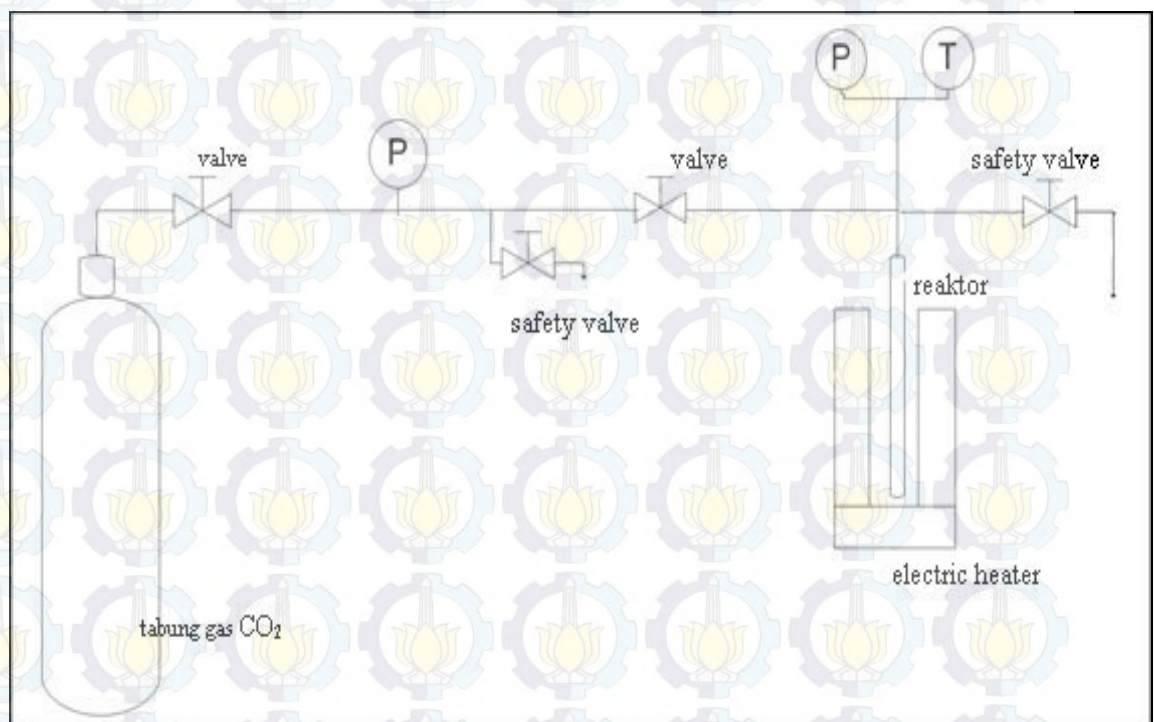
2. Pembuatan gula kemudian dilanjutkan biodiesel. Pada tahap ini variable yang digunakan adalah waktu hidrolisis (5, 10, 15, 20, 25 menit).

3. Pengaruh gas penekan akan dipelajari dengan memvariasi gas pemberi tekanan, yaitu gas CO₂ dan N₂.

- Variabel Respon.

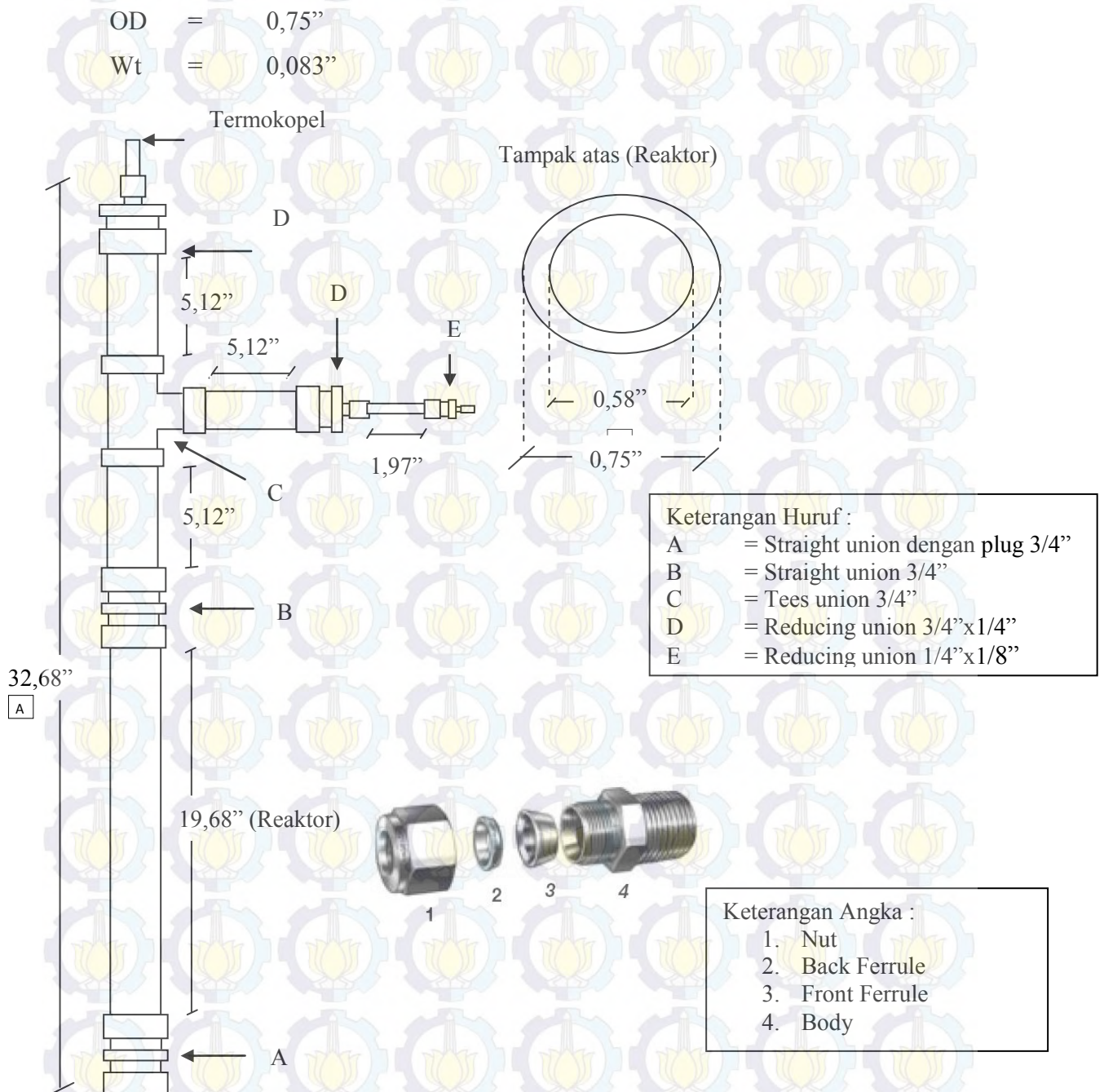
1. Total gula yang diperoleh.

2. Yield dan kemurnian biodiesel.



Gambar III.1 Skema Reaktor Air Sub kritis

III.5 Dimensi reaktor sub kritis



Gambar III.2 Skema Dimensi Reaktor Sub Kritis di adaptasi dari Perdana dan Romadhon ,2013

III.6 Analisa

- a. Analisa Asam Lemak Bebas/ FFA dengan metode titrasi sesuai dengan AOCS official method Ca 5a-40 yang telah dimodifikasi seperti pada penelitian yang telah dilakukan oleh Rukunudin dkk, 1998.

Prosedur analisa FFA yang dilakukan adalah sebagai berikut :

Sebanyak $\pm 0,1$ gram minyak di tambahkan ke dalam erlenmeyer 25 ml. Ethanol 0,107 ml ditambahkan ke dalam erlenmeyer. Selanjutnya larutan dipanaskan hingga suhu 50°C disertai pengadukan. Indikator PP dimasukkan sebanyak 3 tetes. Titrasi dilakukan dengan menggunakan larutan NaOH 0,0044 N hingga larutan berwarna merah jambu.

$$\%FFA = \frac{\text{Volume Alkali (mL)} \times \text{Normalitas Alkali} \times 28,2}{\text{Berat sampel (gr)}}$$

- b. Analisa yield FAME (biodiesel) dengan menggunakan Gas Chromatografi. Kandungan FAME dan bioetanol di setiap sampel ditentukan dengan GC tipe HP 5890 Series produksi Hewlett-Packard Inc. Sampel 0,02 gr diencerkan dengan 1 ml heksan. Kemudian sampel diinjeksikan ke dalam GC. Kolom GC yang digunakan adalah kolom Ov-17. Temperatur injektor dan detektor diset pada suhu 125°C , meningkat $15^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ sampai 275°C dan dipertahankan pada suhu 275°C selama 10 menit. Kecepatan gas pembawa 28 ml/ menit pada suhu 200°C .

$$FAME\ yield\ (\%) = \frac{\text{berat produk (g)} \times \text{kandungan FAME (\%)}}{\text{berat minyak dedak padi (g)}} \times 100$$

- c. Analisa total gula

Analisa total gula dilakukan dengan metode *phenol-sulfuric acid* . Prinsip dasar dari metode ini adalah karbohidrat ketika didehidrasi dengan asam sulfat akan menghasilkan turunan furan seperti furanaldehyde dan hydroxymethyl furaldehyde , reaksi lanjut antara turunan furfural dan phenol akan menghasilkan warna yang dapat dideteksi (Albalasmeh,2013) pada panjang gelombang 490 nm.

Sebanyak 2 mL larutan sampel ditambahkan dengan 1 ml phenol 5 % dan 5 mL larutan asam sulfat 98 %. Campuran kemudian divortex selama 30 detik dan di masukan dalam water bath pada suhu ruangan selama 20 menit.

Pengukuran absorbansi menggunakan spektrofotometer dilakukan dengan panjang gelombang 490 nm. Total konsentrasi gula reduksi dihitung dengan kurva kalibrasi yang diperoleh dari larutan standar glukosa.

d. Analisa komposisi *deffated rice bran*

Analisa yang digunakan adalah metode Chesson dengan tahapan sebagai berikut :

Satu gr sampel kering (berat a) ditambahkan H₂O sebanyak 150 ml dan direflux pada suhu 100°C dengan *waterbath* selama 1 jam. Hasil yang diperoleh disaring dengan kertas saring, sementara itu residu yang berada di kertas saring dicuci dengan air panas 300 ml hingga netral. Residu kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 70 °C sampai beratnya konstan dan kemudian ditimbang (berat b). Residu ditambahkan 150 ml H₂SO₄ 1 N, kemudian direflux dengan *waterbath* selama 1 jam pada suhu 100°C. Hasilnya disaring dan dicuci sampai netral dengan air sebanyak 300 ml dan residu dikeringkan hingga beratnya konstan. Berat ditimbang (berat c). Residu kering ditambahkan 10 ml H₂SO₄ 72% dan dibiarkan pada suhu kamar selama 4 jam. Setelah itu ditambahkan 150 ml H₂SO₄ 1 N dan direflux pada suhu 100°C dengan *waterbath* selama 1 jam pada pendingin balik. Residu disaring dan dicuci dengan H₂O sampai netral (400 ml). Residu kemudian dipanaskan dengan oven dengan suhu 60°C sampai beratnya konstan dan ditimbang (berat d). Selanjutnya residu diabukan dan ditimbang (berat e)

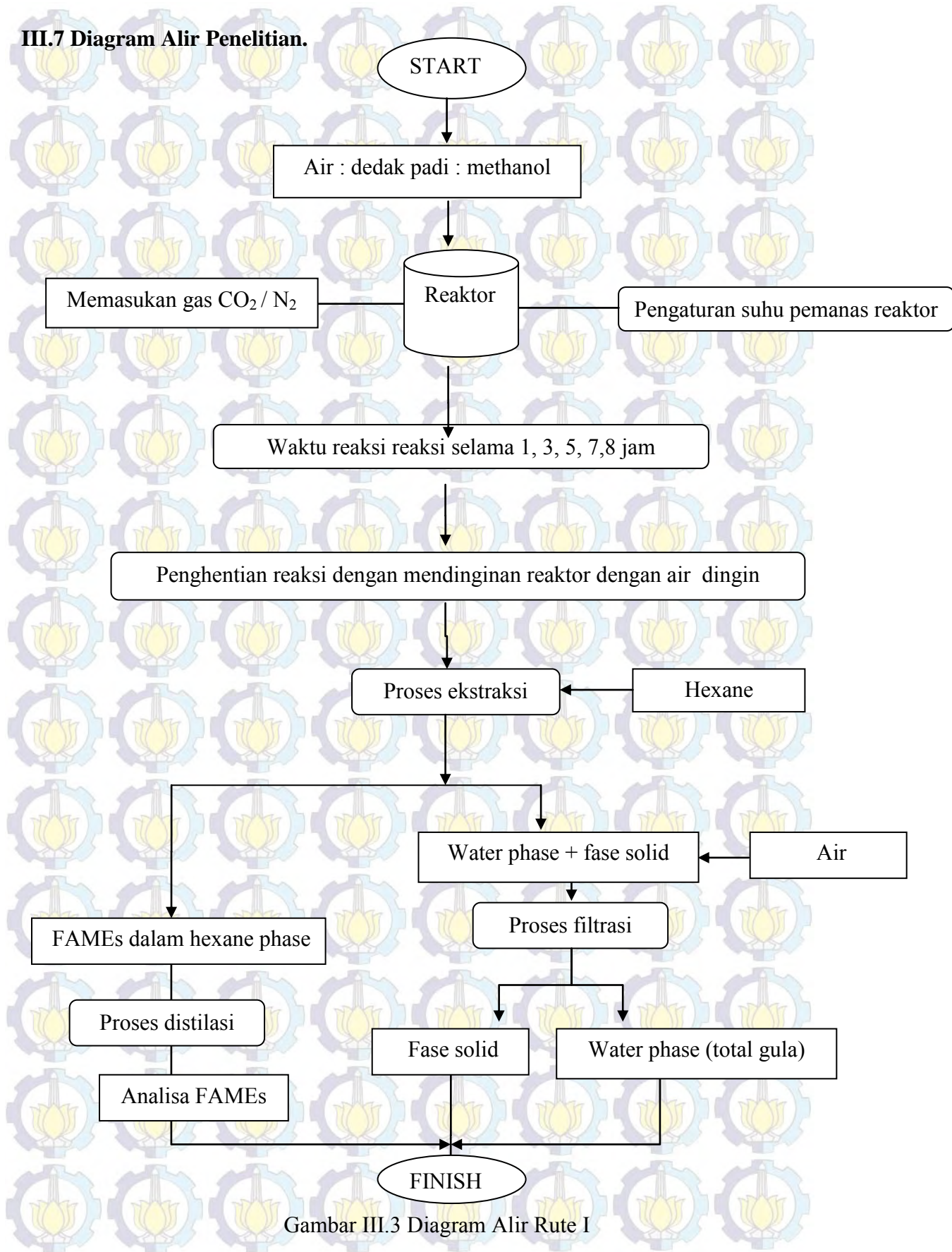
Perhitungan kadar selulosa, hemiselulosa dan lignin berdasarkan rumus berikut :

$$\text{Kadar Selulosa} = \left[\frac{c-d}{a} \right] \times 100\%$$

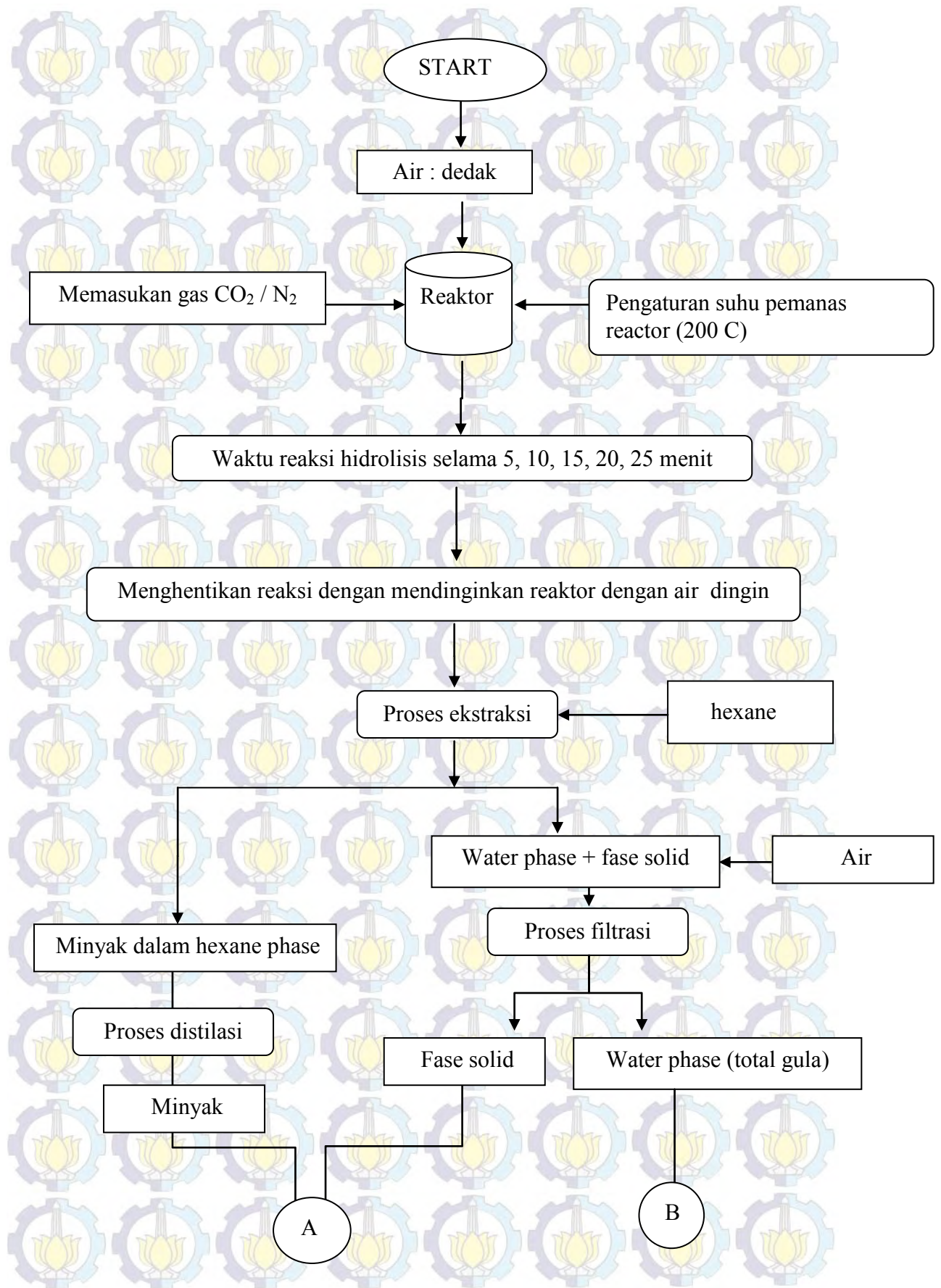
$$\text{Kadar Hemiselulosa} = \left[\frac{b-c}{a} \right] \times 100\%$$

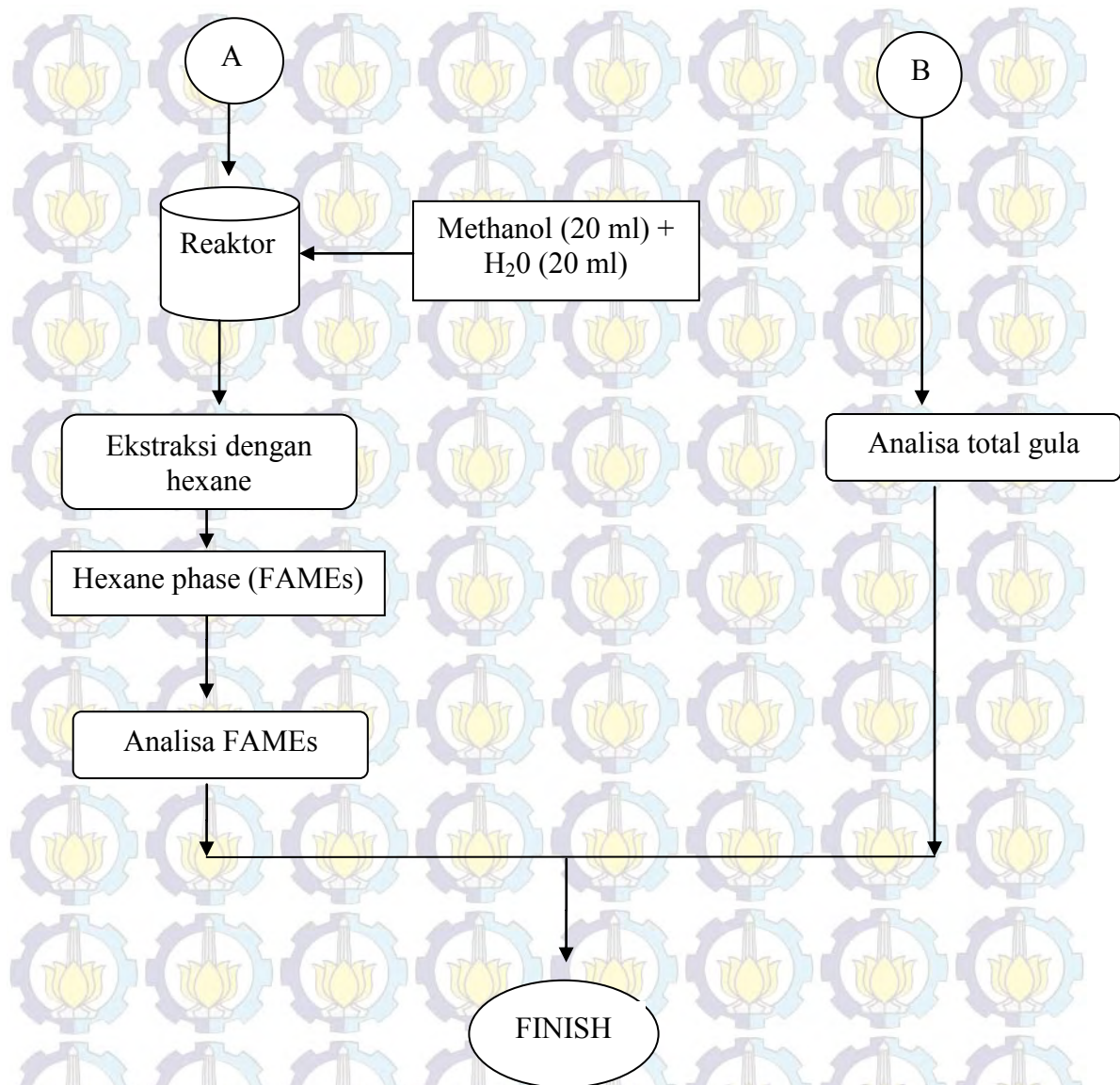
$$\text{Kadar Lignin} = \left[\frac{d-e}{a} \right] \times 100\%$$

III.7 Diagram Alir Penelitian.

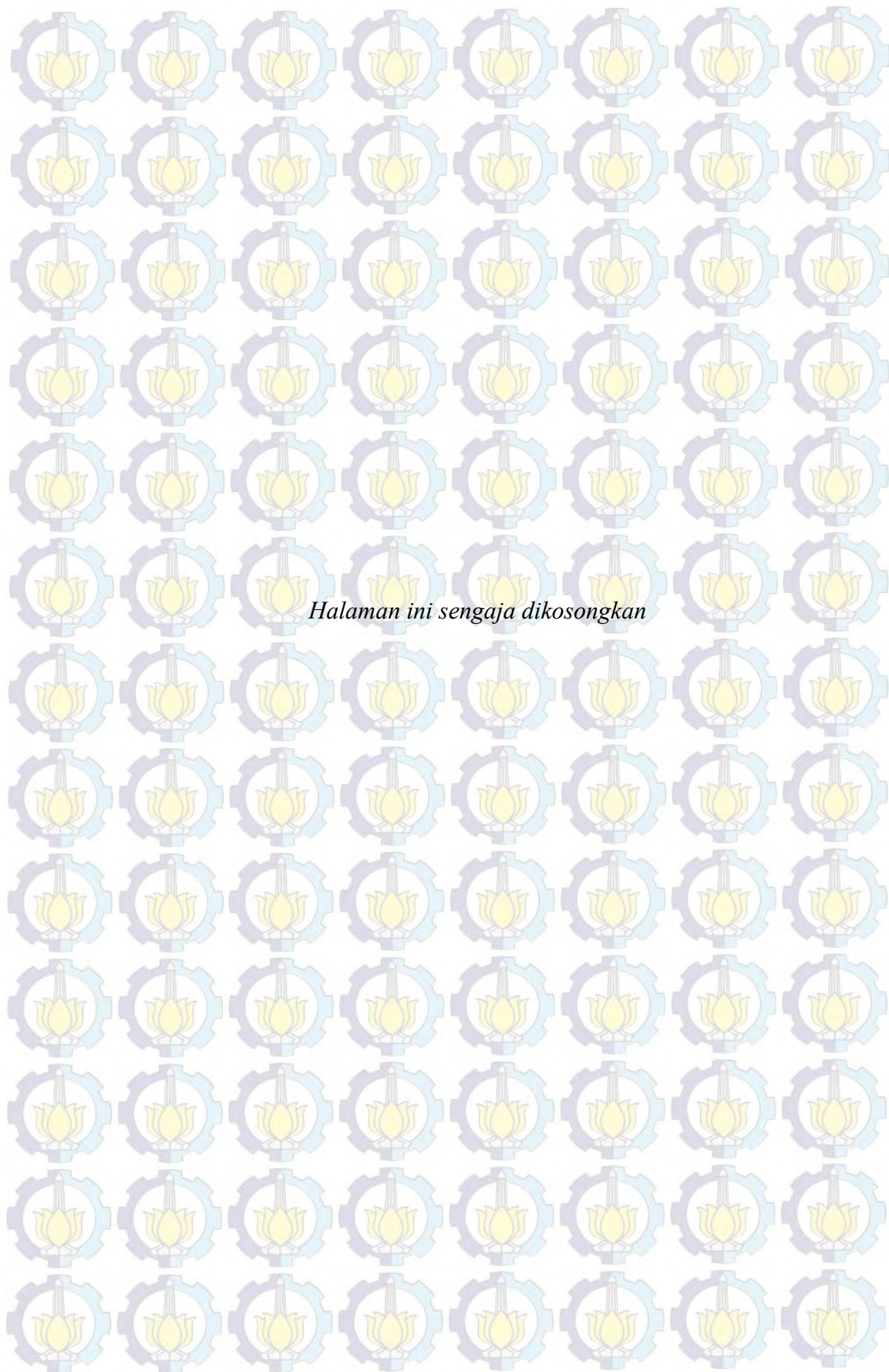


Gambar III.3 Diagram Alir Rute I





Gambar III.4 Diagram Alir Rute II



BAB IV

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Kandungan dan komposisi dedak padi sangat bervariasi tergantung dari berbagai faktor seperti iklim, keadaan tanah, curah hujan, serta spesies padi yang ditanam (Pourali dkk,2009). Dedak padi yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari daerah Lamongan dengan jenis IR 64. Kandungan minyak dalam dedak padi sebesar $14,89 \pm 0,19$ % diperoleh dari hasil ekstraksi dengan menggunakan hexane dalam sokhlet ekstraktor selama 5 jam. Kandungan minyak dalam dedak padi ini berada dalam kisaran kandungan minyak dalam dedak padi yaitu 10-25% (Zullaikah dkk, 2005; Hata dkk ,2008). Sementara itu kandungan air dan asam lemak bebas (FFA) di dalam minyak dedak padi secara berurutan adalah $12,85 \pm 0,05$ % dan $37,64 \pm 0,18$ % .

Pada penelitian ini metode terintegrasi diaplikasikan dalam proses pembuatan biodiesel dan gula dalam air sub kritis. Proses ekstraksi minyak dan reaksi esterifikasi/ transesterifikasi untuk mendapatkan biodiesel serta hidrolisis karbohidrat untuk memperoleh gula terjadi secara bersamaan dalam reaktor air subkritis. Dua rute proses yaitu rute pertama proses pembuatan biodiesel bersama gula dan rute kedua proses pembuatan gula dilanjutkan biodiesel di desain untuk mendapatkan proses terbaik untuk memproduksi biodiesel maupun total gula.

IV.1 Rute I - Pembuatan biodiesel bersama dengan gula dalam air dan metanol subkritis

FAMES atau lebih sering dikenal dengan biodiesel merupakan produk dari reaksi esterifikasi / transesterifikasi dari minyak nabati ataupun lemak hewani. Reaksi ini memerlukan katalis asam untuk esterifikasi dan basa untuk transesterifikasi agar reaksi berjalan cepat. Dalam reaksi transesterifikasi, kandungan FFA yang tinggi dalam minyak akan menyebabkan terjadinya reaksi penyabunan. Hal ini dapat mengurangi produk biodiesel yang diperoleh. Reaksi esterifikasi dipilih menjadi reaksi utama untuk bahan baku dengan kandungan FFA yang tinggi. Reaksi esterifikasi dengan bantuan katalis asam dapat

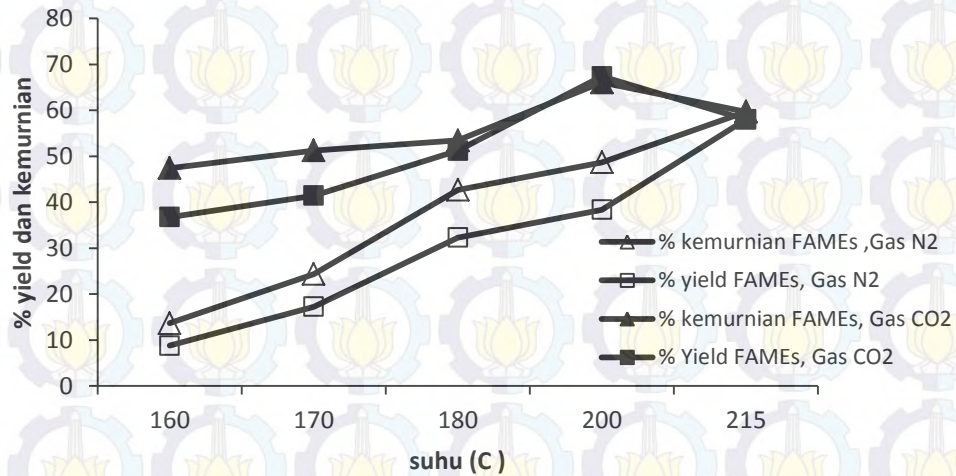
mengkonversi FFA menjadi FAMES dalam waktu yang cukup singkat (Gunawan dkk,2011). Selain kandungan FFA , air juga merupakan inhibitor dalam reaksi transesterifikasi. Kehadiran air dalam jumlah yang cukup tinggi,dapat meningkatkan reaksi hidrolisis membentuk asam karboksilat dan sabun (Ju dkk, 2012).

Air sub kritis memiliki properti dan sifat yang sangat berbeda dengan air dalam kondisi ambien. Dalam kondisi subkritis, air dapat berperan sebagai katalis asam-basa yang efisien karena memiliki konstanta disosiasi yang tinggi (Ju dkk, 2012). Sehingga air subkritis dapat digunakan sebagai katalis untuk mengkonversi minyak menjadi FAMES. Selain itu, air subkritis juga dapat dimanfaatkan sebagai solvent ekstraksi senyawa non polar. Hal ini disebabkan karena konstanta dielektrik air yang turun menjadi 27 saat dalam keadaan subkritis. Nilai konstanta dielektrik ini hampir sama dengan methanol pada kondisi ambient (Tsigie dkk,2012). Dalam penelitian ini pembuatan biodiesel dan gula dengan memanfaatkan air subkritis telah coba dilakukan. Penelitian ini difokuskan untuk mempelajari pengaruh berbagai kondisi operasi terhadap produk yang diperoleh.

IV.1.1 Pengaruh suhu reaksi terhadap % yield FAMES, kemurnian, *oil recovery* dan kandungan FFA di dalam produk.

Berbagai variable seperti waktu, jumlah alkohol dan suhu memiliki peranan penting untuk mendapatkan yield biodiesel terbaik dari berbagai bahan baku. Berdasarkan persamaan Arrhenius, suhu reaksi tergantung dan berbanding lurus dengan konstanta laju reaksi sehingga semakin tinggi suhu reaksi maka semakin besar konstanta laju reaksi. Pengaruh suhu reaksi terhadap % yield FAMES dan kemurnian produk yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar IV.1. Dengan menggunakan gas CO₂ sebagai gas penekan semakin tinggi suhu yang digunakan, maka % yield FAMES yang diperoleh akan semakin meningkat. Persentase yield FAMES meningkat signifikan dari 36,75 % menjadi 67,39 % saat suhu dinaikkan dari 160°C ke 200°C namun saat suhu terus ditingkatkan menjadi 215°C, terjadi sedikit penurunan % yield FAMES yang diperoleh yaitu 58,03 %. Kecenderungan yang hampir sama ditunjukkan saat menggunakan N₂ sebagai gas penekan dimana % yield FAMES yang diperoleh akan semakin meningkat dengan

meningkatnya suhu yang digunakan. Persentase yield FAMES meningkat signifikan dari 8,8 % menjadi 58,03 % saat suhu dinaikkan dari 160°C ke 215°C

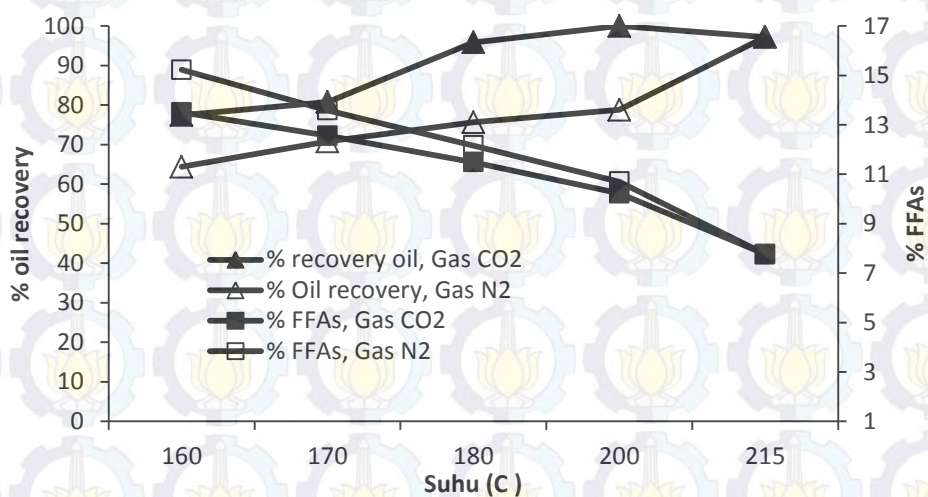


Gambar IV.1. Grafik pengaruh suhu reaksi terhadap persentase yield FAMES dan kemurnian produk dalam Rute I. Kondisi operasi : waktu 3 jam, methanol/air:20/20 ml, tekanan 40 bar ($T = 215^{\circ}\text{C}$, tekanan sistem adalah tekanan uap tanpa injeksi gas).

Dengan semakin tingginya suhu reaksi maka waktu untuk transfer massa semakin singkat yang mungkin disebabkan karena molekul memiliki energi lebih tinggi akan mudah bertumbukan untuk mencapai energi aktivasi sehingga semakin banyak produk yang diperoleh (Noureddini dan Zhu,1997). Kecenderungan yang sama juga diperoleh untuk persen kemurnian produk. Kemurnian produk tertinggi sebesar 66,06 % diperoleh pada suhu reaksi 200°C selama 3 jam dengan menggunakan gas CO_2 . Sementara itu dengan menggunakan gas N_2 kemurnian produk tertinggi sebesar 59,68 % diperoleh pada suhu reaksi 215°C selama 3 jam. Hasil penelitian ini lebih baik jika dibandingkan dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Huynh dkk (2012). Dengan suhu yang sama yaitu 200°C , dengan waktu yang lebih panjang selama 4 jam, yield FAMES yang diperoleh sebesar 38,20 % lebih kecil jika dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dalam penelitian ini yaitu 67,39 % selama 3 jam reaksi saat menggunakan CO_2 . Seperti terlihat pada Gambar IV.1, penggunaan CO_2 sebagai gas penekan memberikan hasil yang jauh lebih baik jika menggunakan gas inert

N₂. Dengan menggunakan gas CO₂, % yield FAMES dan kemurnian yang lebih tinggi dapat diperoleh dengan suhu yang lebih rendah jika dibandingkan dengan gas N₂. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Go AW dkk (2014) dimana dengan menggunakan gas CO₂ yield biodiesel yang didapatkan dari hasil konversi minyak biji *Jatropha curcas* dalam sistem subkritis jauh lebih baik jika dibandingkan dengan N₂. Go AW dkk (2014) melaporkan bahwa hasil ini mungkin disebabkan oleh kemampuan CO₂ yang dapat menjadi kosolven di dalam reaksi transesterifikasi.

Properti air subkritis dapat diubah dengan mengatur suhu air termasuk nilai konstanta dielektrik air. Semakin tinggi suhu air, maka konstanta dielektrik air akan semakin rendah (Yu dkk, 2007). Dengan semakin turunnya nilai konstanta dielektrik maka kelarutan senyawa non polar seperti minyak dalam air akan semakin besar (Carr dkk, 2011) sehingga air dapat menjadi solvent senyawa non polar. Pengaruh suhu reaksi terhadap % oil recovery yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar IV.2. Dengan menggunakan gas CO₂, semakin tinggi suhu yang digunakan maka % oil recovery yang diperoleh akan semakin meningkat.



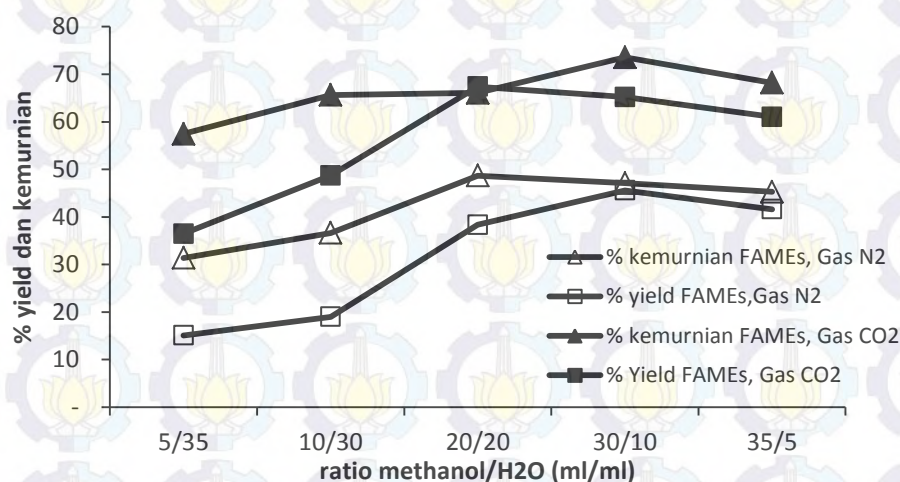
Gambar IV.2. Grafik pengaruh suhu reaksi terhadap persentase oil recovery dan kandungan FFAs dalam Rute I. Kondisi operasi : waktu 3 jam, methanol/air:20/20 ml, tekanan 40 bar (T = 215°C, tekanan sistem adalah tekanan uap tanpa injeksi gas).

Persentase *oil recovery* meningkat signifikan dari 77,46 % menjadi 100 % saat suhu dinaikkan dari 160°C ke 200°C namun saat suhu terus ditingkatkan menjadi 215°C, terjadi sedikit penurunan % *oil recovery* yang diperoleh yaitu 97,24 %. Berbeda dengan hasil menggunakan gas N₂, % *oil recovery* tertinggi sebesar 97,24 % diperoleh pada suhu 215°C. Semakin tinggi suhu reaksi maka transfer massa akan semakin besar yang berakibat semakin tingginya minyak yang dapat diperoleh. Selain itu dengan semakin tingginya suhu maka proses ekstraksi akan semakin cepat dikarenakan air memiliki viskositas dan tegangan permukaan yang lebih rendah. Hal ini menyebabkan difusi air subkritis ke dalam matrik akan lebih baik (Carr dkk,2011). Seperti terlihat pada Gambar IV.2, penggunaan gas CO₂ memberikan % *oil recovery* lebih tinggi jika dibandingkan dengan gas N₂. Keadaan asam dapat meningkatkan dan mempercepat ekstraksi minyak, hal ini dikarenakan lipid ataupun minyak memiliki kelarutan yang lebih baik di media asam (Go AW dkk,2014).

Sementara itu, kandungan asam lemak bebas (FFA,*Free fatty acid*) di dalam produk menurun dengan kenaikan suhu reaksi (Gambar IV.2). Dengan kandungan FFA awal sebesar 37,64 % , FFA mengalami penurunan dari angka 13,5 % menjadi 7,76 % dan 15,22 % menjadi 7,76 % saat suhu reaksi ditingkatkan dari 160°C ke 215°C selama 3 jam waktu reaksi dengan menggunakan gas penekan CO₂ dan N₂ secara berurutan. Penurunan ini disebabkan FFA bereaksi dengan metanol untuk membentuk FAMES melalui reaksi esterifikasi. Secara umum reaksi esterifikasi dengan bantuan katalis asam dapat mengkonversi FFA menjadi FAMES dalam waktu yang cukup singkat (Gunawan dkk, 2011). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa kandungan FFA lebih rendah di dalam produk akhir dapat diperoleh dengan menggunakan gas CO₂ jika dibandingkan dengan gas N₂. Membuat kondisi medium semakin asam dengan menggunakan gas CO₂ diharapkan dapat mengkatalis reaksi esterifikasi sehingga laju reaksi dapat ditingkatkan. Gas CO₂ dapat mengasamkan media (Miyazawa dan Funazukuri,2005).

IV.1.2 Pengaruh ratio methanol/H₂O terhadap % yield FAMES, kemurnian, oil recovery dan kandungan FFA di dalam produk.

Perolehan FAMES dapat ditingkatkan dengan menggunakan eksekutif methanol agar dapat menggeser kesetimbangan ke arah pembentukan produk (Tsigie dkk,2012). Namun peningkatan jumlah methanol melebihi ratio optimal tidak akan meningkatkan yield produk (Encinar dkk, 2010). Pengaruh ratio methanol : air terhadap persentase yield FAMES yang diperoleh ditampilkan pada Gambar IV.3. Persen yield FAMES meningkat secara signifikan dari 36,46 % ke 67,39 % dengan kenaikan ratio methanol : H₂O 5: 35 ke 20:20 dan mulai menurun sedikit menjadi 61,01 % saat ratio methanol : H₂O ditingkatkan menjadi 35: 5 saat menggunakan gas CO₂. Sementara itu dengan menggunakan N₂ sebagai gas penekan, % yield FAMES tertinggi diperoleh pada ratio methanol : H₂O 35 :5 yaitu 45,59 % dan menurun dengan kenaikan ratio. Saat jumlah methanol melebihi jumlah optimalnya maka akan terjadi penurunan produk hal ini mungkin disebabkan oleh terjadinya reaksi balik dengan kenaikan kelarutan (Go AW dkk, 2014).



Gambar IV.3. Grafik pengaruh ratio methanol/H₂O terhadap persentase yield FAMES dan kemurnian produk dalam Rute I. Kondisi operasi : waktu 3 jam, suhu 200°C, tekanan 40 bar.

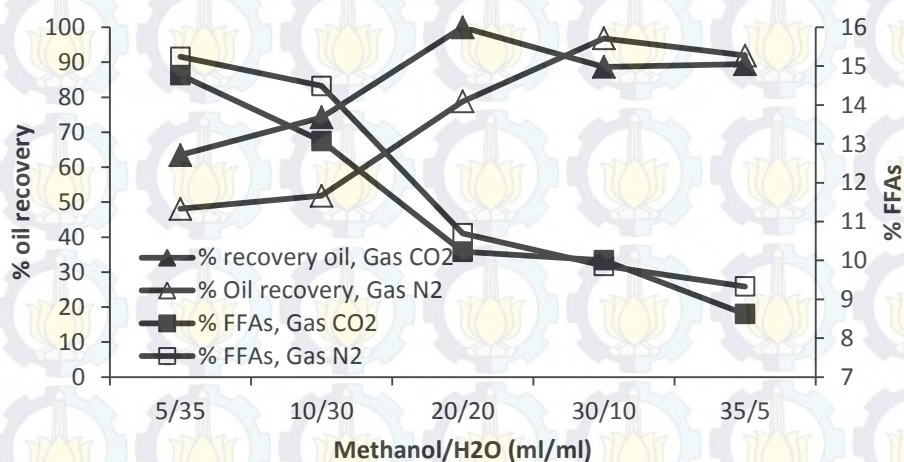
Hampir sama dengan kecenderungan yang diperoleh pada yield FAMES, baik menggunakan gas N₂ ataupun CO₂ kemurnian produk meningkat dengan kenaikan ratio methanol : H₂O dan mulai mengalami penurunan ketika ratio terus

dinaikan. Penggunaan eksekutif metanol sangat penting karena selain berperan sebagai solvent ekstraksi juga berperan sebagai reaktan yang bertugas untuk memutuskan ikatan dalam minyak (Tsigie dkk,2012). Penggunaan metanol berlebih memiliki keuntungan yaitu reaksi dapat berlangsung di dalam satu fase karena minyak menjadi larut dalam air subkritis (Yin dkk,2010). Konversi minyak dedak padi akan meningkat dengan kenaikan jumlah metanol dan ketika mencapai titik maksimum, konversi akan mulai mengalami penurunan. Kecenderungan ini sama dengan yang telah dilakukan oleh Tran dkk (2012) dan Tsigie dkk(2012).

Perolehan *oil recovery* dapat ditingkatkan dengan menggunakan eksekutif metanol karena dalam reaksi selain sebagai reaktan, metanol juga berperan sebagai solvent untuk ekstraksi minyak dedak padi. Pengaruh ratio metanol : air terhadap persentase *oil recovery* yang diperoleh ditampilkan pada Gambar IV.4. Saat mengaplikasikan gas CO₂ sebagai gas penekan, persen *oil recovery* meningkat dari 63,44 % ke 100 % dengan kenaikan ratio metanol : H₂O 5: 35 ke 20:20 dan mulai menurun sedikit menjadi 89,44 % saat ratio metanol : H₂O ditingkatkan menjadi 35: 5. Kecenderungan yang sama juga diperoleh pada saat menggunakan N₂ sebagai gas penekan. Semakin banyak jumlah pelarut maka akan berpengaruh terhadap efisiensi ekstraksi, tetapi jumlah berlebihan tidak akan mengekstrak lebih banyak, dalam jumlah tertentu pelarut dapat bekerja optimal (Susanto,1999). Huynh dkk (2012) melaporkan bahwa penggunaan metanol melebihi jumlah optimum akan menyebabkan pengurangan produk, ini mungkin disebabkan oleh komponen yang lebih polar dibandingkan minyak seperti karbohidrat akan lebih cenderung terekstrak .

Kandungan FFA menurun dengan meningkatnya ratio metanol terhadap H₂O. Kandungan FFA menurun dari 14,77 % menjadi 8,62 % dan 15,24 % menjadi 9,33 % saat suhu reaksi ditingkatkan dari 160°C ke 215°C selama 3 jam waktu reaksi pada suhu 200°C dengan gas penekan CO₂ dan N₂ secara berurutan. Sama halnya dengan reaksi transesterifikasi, reaksi esterifikasi merupakan reaksi reversible dimana dengan menggunakan metanol berlebih maka kesetimbangan reaksi dapat digeser ke arah pembentukan produk (FAMES). Jumlah kandungan FFA yang masih cukup tinggi pada produk yang diperoleh dimungkinkan karena

reaksi methanol dengan FFA membentuk FAMES dan reaksi hidrolisis ester membentuk FFA terjadi secara simultan pada reaktor air subkritis (Huynh dkk, 2012). Penggunaan CO₂ sebagai gas penekan memberikan efek positive dengan didapatkannya persen yield dan kemurnian yang lebih tinggi dengan menggunakan methanol lebih sedikit jika dibandingkan dengan menggunakan gas N₂.



Gambar IV.4. Grafik pengaruh ratio methanol/H₂O terhadap persentase *oil recovery* dan kandungan FFA dalam Rute I. Kondisi operasi : waktu 3 jam, suhu 200°C, tekanan 40 bar.

Profil komponen produk dianalisa menggunakan gas kromatografi dan hasilnya dapat dilihat pada Tabel IV.1. Komponen paling banyak yang terdapat dalam produk adalah metil ester asam oleat sebesar 46,08 %, diikuti oleh metil ester asam linoleat 29,48 % dan metil ester asam palmitat 22,81 %. Hasil ini sesuai dengan peneliti terdahulu dimana komposisi utama minyak dedak padi adalah asam oleat, asam linoleat dan asam palmitat (Sinha dkk,2008).

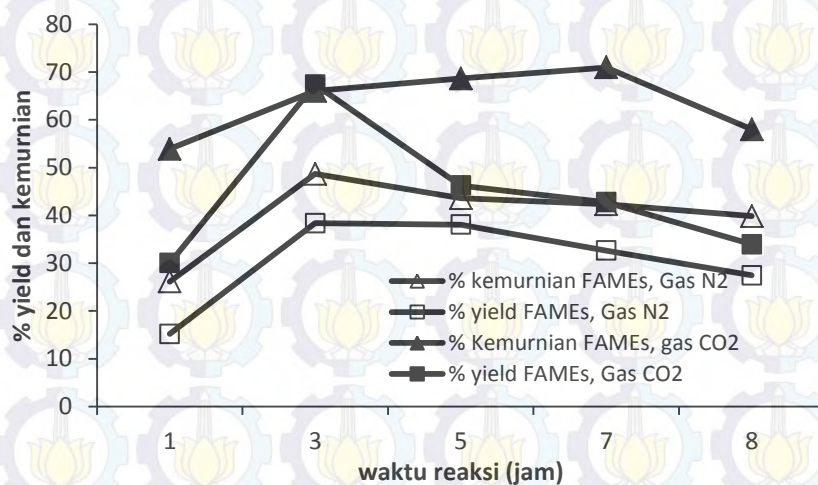
Tabel IV.1. Komposisi metil ester asam lemak dari dedak padi pada ratio methanol/H₂O: 20/20, suhu 200°C, tekanan 40 bar selama 3 jam, gas penekan CO₂ dalam Rute I.

No	Komponen	% Komposisi
1	Metil ester asam palmitat (C16:0)	22.81
2	Metil ester asam linoleat (C18:2)	29.48
3	Metil ester asam oleat (C18:1)	46.08
4	Metil ester asam arachidic (C20:0)	0.78
5	Metil ester asam myristic (C14:0)	0.75

IV.1.3 Pengaruh waktu reaksi terhadap % yield FAMES, kemurnian, *oil recovery* dan kandungan FFA di dalam produk.

Laju konversi bertambah dengan seiring kenaikan waktu reaksi. Pada awal reaksi, reaksi berjalan lambat dikarenakan semua reaktan belum bercampur secara sempurna. Setelah beberapa saat reaksi berjalan secara cepat. Seperti terlihat pada Gambar IV.5, waktu reaksi memberikan pengaruh positive terhadap persen yield FAMES yang diperoleh. Dengan menggunakan CO₂ sebagai gas penekan, yield FAMES sebesar 30,04 % diperoleh pada reaksi selama 1 jam dan meningkat secara signifikan menjadi 67,39 % saat reaksi diperpanjang mencapai 3 jam. Peningkatan waktu reaksi mencapai 8 jam menyebabkan penurunan % yield FAMES yang diperoleh yaitu 33,96 %. Persentase kemurnian produk yang diperoleh memiliki tren yang sama dengan perolehan yield FAMES, namun kemurnian tertinggi sebesar 70,97 % diperoleh dalam waktu 7 jam.

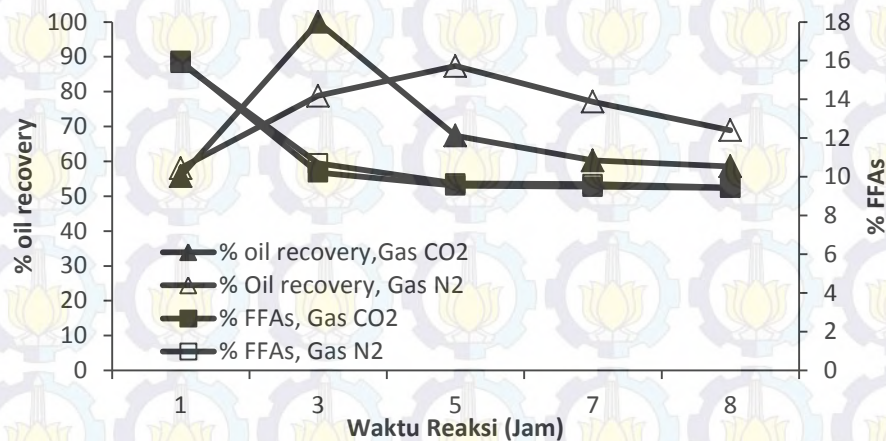
Kecenderungan yang sama juga ditunjukkan saat menggunakan N₂ sebagai gas penekan dimana persen yield tertinggi diperoleh pada waktu 3 jam yaitu sebesar 38,36 % dengan kemurnian 48,68 % dan menurun menjadi 27,46 % saat waktu reaksi diperpanjang menjadi 8 jam. Waktu yang lama dalam pemanasan suhu tinggi dapat menyebabkan penurunan produk, hal ini mungkin disebabkan terjadinya proses polimerisasi dari asam lemak tidak jenuh (Ju dkk,2013) dan degradasi dalam kondisi asam (Go AW dkk,2014).



Gambar IV.5. Grafik pengaruh waktu reaksi terhadap persentase yield FAMES dan kemurnian produk dalam Rute I. Kondisi operasi : Methanol/H₂O: 20/20 ml, suhu 200°C, tekanan 40 bar.

Dalam proses *in situ*, waktu yang lebih lama dibutuhkan karena selama proses berlangsung terjadi ekstraksi dan reaksi secara bersamaan. Waktu yang lama dibutuhkan untuk memperoleh yield FAMES yang tinggi selama proses *in situ* tanpa menggunakan katalis. Ini diperlukan untuk memecahkan dinding sel dan mengambil minyak yang terkandung di dalam dedak padi untuk selanjutnya bereaksi dengan methanol (Tsigie dkk, 2012).

Seperti terlihat pada Gambar IV.6, waktu reaksi memberikan pengaruh positif terhadap persen *oil recovery* yang diperoleh. *Oil recovery* sebesar 55,72 % diperoleh pada reaksi selama 1 jam dan meningkat menjadi 100 % saat reaksi diperpanjang mencapai 3 jam. Peningkatan waktu reaksi mencapai 8 jam menyebabkan penurunan persen *oil recovery* yang diperoleh yaitu 58,55 %. Lei dkk (2010) melaporkan bahwa dengan menggunakan metode konvensional yaitu menggunakan ekstraksi soklet dibutuhkan waktu selama 7 jam untuk mendapatkan minyak dedak padi secara keseluruhan.



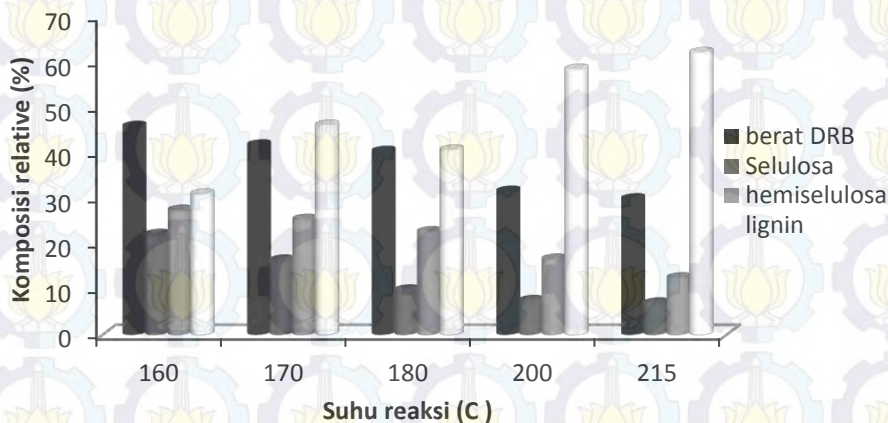
Gambar IV.6. Grafik pengaruh waktu reaksi terhadap persentase *oil recovery* dan kandungan FFA dalam Rute I. Kondisi operasi : Methanol/H₂O: 20/20 ml, suhu 200°C, tekanan 40 bar.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan menggunakan metode air subkritis maka dengan waktu yang lebih singkat (3 jam) dapat diperoleh minyak dedak padi secara keseluruhan. Kecenderungan yang sama juga ditunjukkan saat menggunakan gas N₂ sebagai gas penekan dimana persen *oil recovery* meningkat dengan kenaikan waktu reaksi dari 1 ke 5 jam dan menurun saat waktu reaksi diperpanjang menjadi 8 jam.

Sementara itu kandungan asam lemak bebas (FFA) mengalami penurunan dengan kenaikan waktu reaksi. Dengan menggunakan gas CO₂ dan N₂ secara berurutan, kandungan FFA menurun secara signifikan dari 15,98 % menjadi 10,22 % dan 15,87 % menjadi 10,69 % ketika waktu reaksi diperpanjang dari 1 jam menjadi 3 jam. Dengan melakukan perpanjangan waktu reaksi sampai 8 jam, FFA mengalami sedikit penurunan yaitu dari 10,22 % menjadi 9,43 % dan dari 10,69 % menjadi 9,44 %. Reaksi esterifikasi dengan bantuan katalis asam dapat mengkonversi FFA menjadi FAMES dalam waktu yang cukup singkat. Laju reaksi antara methanol dan FFA dengan bantuan katalis asam berlangsung sangat cepat pada 30 menit pertama (Gunawan dkk, 2011). Dengan waktu reaksi yang cukup lama, kandungan FFA yang cukup tinggi dalam produk mungkin disebabkan reaksi hidrolisis ester terjadi secara simultan pada reaktor air subkritis (Huynh dkk, 2012).

IV.1.4 Pengaruh suhu reaksi terhadap berat DRB, komposisi DRB dan total gula.

Dedak padi merupakan salah satu sumber alami karbohidrat yang ketersediaanya cukup berlimpah. Kandungan karbohidrat dalam dedak padi berkisar $\pm 52\%$ dengan komposisi sebagai berikut selulosa (40–60 %), hemiselulosa (20–30 %), dan lignin (15–30 %) (Irawadi dkk,1990); selulosa (42,8 %), hemiselulosa (24,4 %), lignin (21 %) (Ardiansyah dkk,2010). Dalam air sub kritis, biomassa solid (dedak padi) akan terkonversi menjadi komponen-komponen terlarut baik komponen terlarut hexane, air maupun acetone (Pourali dkk, 2009).

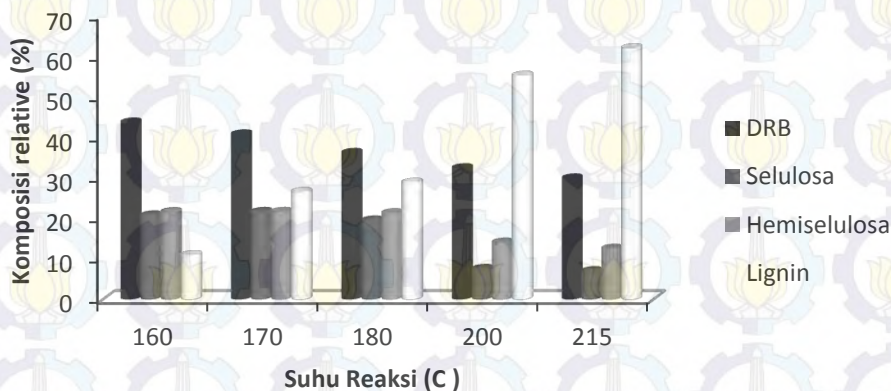


Gambar IV.7. Grafik pengaruh suhu reaksi terhadap persentase DRB, selulosa , hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi dalam Rute I. Kondisi operasi : waktu 3 jam, methanol/air:20/20 ml,tekanan 40 bar, gas penekan CO₂, (T = 215°C, tekanan sistem adalah tekanan uap tanpa injeksi gas).

Seperti terlihat pada gambar IV.7 dan IV.8 bahwa *deffated rice bran* mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya suhu reaksi baik dengan memanfaatkan gas CO₂ ataupun N₂. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Pourali dkk (2009) dan Khuwijitjaru dkk (2012). Air sub kritis dapat meningkatkan reaksi hidrolisis yang mampu mengkonversi biomassa padat menjadi komponen terlarut (Khuwijitjaru dkk,2012). Sisa *deffated rice bran* pada akhir reaksi sebesar 45,9 % pada suhu reaksi 160°C dan terus menurun mencapai 29,9 % pada suhu reaksi 215°C. Lebih dari 50 % dedak padi terkonversi menjadi komponen terlarut. *Deffated rice bran* juga mengalami perubahan warna dengan

kenaikan suhu reaksi. Pada suhu reaksi yang rendah (160°C) warna *deffated rice bran* cenderung coklat tua dan terus berubah menjadi berwarna hitam pada suhu reaksi 215°C.

Sementara itu komposisi sisa *deffated rice bran* dapat dilihat pada Gambar IV.7 dan IV.8. Komposisi selulosa, hemiselulosa memiliki kecenderungan menurun dengan kenaikan suhu reaksi sementara komposisi lignin meningkat. Di dalam air subkritis, hampir 80% lignoselulosa akan terhidrolisis menjadi komponen yang memiliki berat molekul yang rendah seperti glukosa, xylose, dan beberapa komponen phenolic. Selulosa dan hemiselulosa lebih mudah mengalami hidrolisis dalam air subkritis jika dibandingkan dengan lignin. Lignin memiliki struktur hubungan 3 dimensi dan ikatan kimia kompleks yang membuat lignin susah dihidrolisis (Moon dkk,2011). Ini menyebabkan lignin menjadi komponen paling banyak ditemukan dalam sisa biomassa padat. Lignin akan mudah terdekomposisi dalam hidrotermal suasana basa dibandingkan asam (Zhou dkk,2011).



Gambar IV.8. Grafik pengaruh suhu reaksi terhadap persentase DRB, selulosa, hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi dalam Rute I. Kondisi operasi : waktu 3 jam, methanol/air:20/20 ml, tekanan 40 bar, gas penekan N₂, (T = 215°C, tekanan sistem adalah tekanan uap tanpa injeksi gas)..

Kandungan total gula di dalam produk ditentukan dengan menggunakan *phenol-sulfuric acid*. Prinsip dasar dari metode ini adalah karbohidrat ketika didehidrasi dengan asam sulfat akan menghasilkan turunan furan seperti furanaldehyde dan hydroxymethyl furaldehyde, reaksi lanjut antara turunan furan

dan phenol akan menghasilkan warna yang dapat dideteksi (Albalasmeh dkk,2013) pada panjang gelombang 490 nm.

Tabel IV.2. Pengaruh suhu reaksi terhadap total gula yang diperoleh dalam Rute I.

Suhu	Total gula (gram/L)	
	Gas penekan CO ₂	Gas penekan N ₂
160	0,69 ± 0,005	0,39 ± 0,004
170	0,85 ± 0,013	0,48 ± 0,022
180	0,98 ± 0,003	0,61 ± 0,007
200	0,72 ± 0,002	0,55 ± 0,001
215	0,38 ± 0,066	0,38 ± 0,066

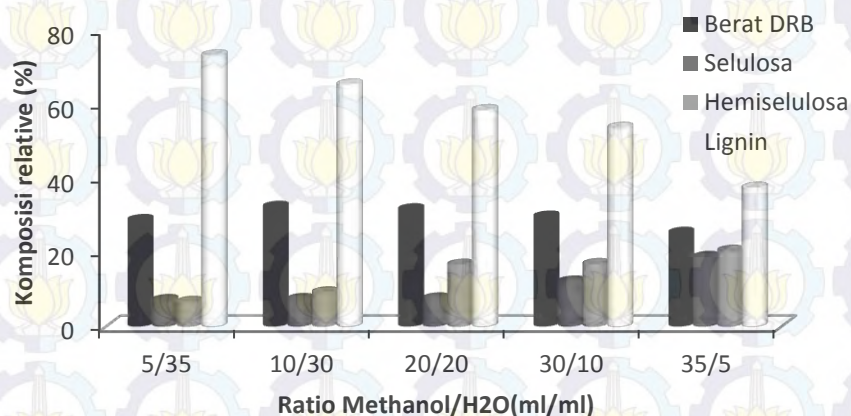
Kondisi operasi : waktu 3 jam, methanol/air:20/20 ml,tekanan 40 bar.

Seperti terlihat pada Tabel IV.2, dengan menggunakan CO₂ sebagai gas penekan total kandungan gula dalam fase terlarut air mengalami kenaikan saat suhu reaksi dinaikan dari 160 ke 180°C yaitu 0,69 ke 0,98 g/L. Penurunan terjadi saat suhu reaksi terus dinaikan menjadi 215°C. Kecenderungan yang sama juga ditunjukkan pada saat menggunakan gas N₂ sebagai gas penekan. Total gula tertinggi diperoleh pada suhu 180°C yaitu sebesar 0,61 g/L dan menurun menjadi 0,38 g/L saat suhu dinaikan menjadi 215°C. Semakin tinggi suhu reaksi maka akan semakin tinggi pula laju hidrolisis, sehingga semakin pendek waktu yang diperlukan untuk memperoleh konsentrasi glukosa yang tinggi. Namun ketika suhu reaksi terlalu tinggi maka gula akan terdegradasi lebih lanjut menjadi 5-HMF dan furfural (Tsigie dkk,2012). Seperti terlihat pada tabel IV.2, penggunaan gas N₂ sebagai gas penekan memberikan hasil total gula yang lebih rendah jika dibandingkan dengan menggunakan gas CO₂. Gas CO₂ dapat larut di dalam air sehingga dapat meningkatkan ketersediaan proton. Penambahan CO₂ dalam larutan air dapat mengkatalis reaksi hidrolisis (Zhu dkk,2011).

IV.1.5 Pengaruh ratio methanol/H₂O terhadap berat DRB, komposisi DRB dan total gula.

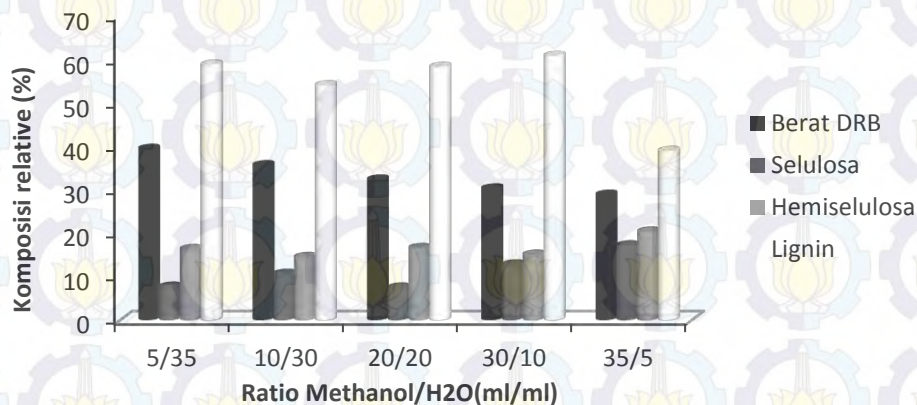
Air memiliki peranan penting dalam proses hidrolisis. Dalam kondisi subkritis , air mempunyai produk ionik yang tinggi sehingga air subkritis dapat dijadikan media untuk reaksi berkatalis baik asam maupun basa termasuk hidrolisis. Seperti terlihat pada Gambar IV.9 dan IV.10, berat *deffated rice bran*

memiliki kecenderungan menurun dengan kenaikan ratio air/methanol. Pada penggunaan CO₂ sebagai gas tekan, hampir 70 % biomassa terkonversi menjadi berbagai komponen terlarut, baik terlarut n-hexane, air ataupun aceton saat ratio methanol/H₂O yang digunakan adalah 35/5. Kecenderungan yang sama ditunjukkan untuk penggunaan N₂ sebagai gas penekan.



Gambar IV.9. Grafik pengaruh ratio methanol/H₂O terhadap persentase DRB, selulosa, hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi dalam Rute I. Kondisi operasi : waktu 3 jam, suhu 200 C, tekanan 40 bar, gas penekan CO₂.

Semakin banyak H₂O yang digunakan maka persentase komposisi relative selulosa, hemiselulosa mengalami penurunan sementara lignin mengalami peningkatan. Mereka mengalami hidrolisis dalam air subkritis menjadi glukosa, xylose, dan beberapa komponen phenolic. Persentase selulosa di dalam DRB memiliki kecenderungan lebih sedikit dari pada hemiselulosa ataupun lignin, padahal selulosa merupakan komponen lignoselulosa yang sulit dihidrolisis mengingat sifat kristalinitas selulosa yang tinggi. Selulosa merupakan komponen yang tidak larut dalam air dikarenakan area permukaan kristal yang rendah berada bersamaan dengan ikatan hydrogen (Yu dkk,2008). Fenomena ini mungkin disebabkan oleh keberadaan methanol didalam reaksi hidrolisis dapat menjadi kosolven untuk selulosa dan air (Fanglei dkk,2011). Fanglei dkk (2011) menemukan bahwa penggunaan campuran methanol-H₂O pada hidrolisis selulosa dalam kondisi subkritis memberikan yield yang lebih baik jika dibandingkan dengan menggunakan H₂O murni.



Gambar IV.10. Grafik pengaruh ratio methanol/H₂O terhadap persentase DRB, selulosa, hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi dalam Rute I. Kondisi operasi : waktu 3 jam, suhu 200°C, tekanan 40 bar, gas penekan N₂.

Seperti terlihat dalam Tabel IV.3, baik menggunakan gas CO₂ ataupun N₂ kandungan total gula dalam produk mengalami penurunan dengan meningkatnya ratio methanol/ H₂O. Total kandungan gula dalam fase terlarut air mengalami penurunan saat ratio methanol/ H₂O dinaikan dari 5/35 ke 35/5 yaitu 0,80 ke 0,46 g/L dan 0,64 ke 0,42 g/L saat gas CO₂ dan N₂ digunakan sebagai gas penekan secara berurutan. Semakin sedikit air yang digunakan maka semakin sedikit pula total karbohidrat dalam produk terlarut air. Air berperan sebagai penyedia ion H₃O⁺ dan OH⁻ dalam proses hidrolisis. Semakin banyak produk ionisasi menunjukkan bahwa terdapat asam kuat dan basa kuat secara bersamaan (Arai dkk,2002) sebagai konsekuensinya laju hidrolisis akan semakin cepat. Dengan menggunakan CO₂, total gula yang diperoleh di dalam fase terlarut air lebih tinggi dibandingkan dengan menggunakan N₂. Hal ini mungkin disebabkan oleh kemampuan CO₂ yang dapat mengasamkan media karena terbentuknya asam karbonat di dalam air yang dapat meningkatkan laju hidrolisis karbohidrat menjadi total gula. (Miyazawa dan Funazukuri,2005). Reaksi pembentukan asam karbonat di dalam air dengan kehadiran CO₂ dapat dilihat pada reaksi di bawah ini.



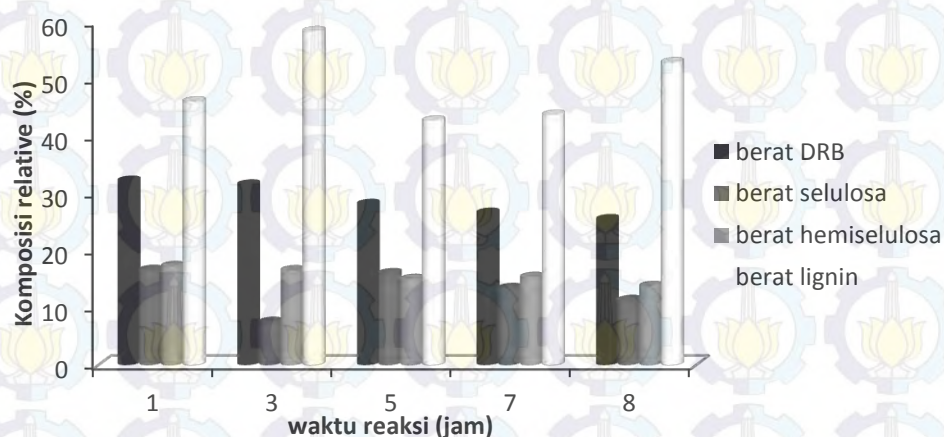
Tabel IV.3. Pengaruh ratio methanol/H₂O terhadap total gula yang diperoleh dalam Rute I.

Ratio(MeOH/Air)	Total gula (gram/L)	
	Gas penekan CO ₂	Gas penekan N ₂
5/35	0,80 ± 0,071	0,64 ± 0,004
10/30	0,72 ± 0,006	0,61 ± 0,003
20/20	0,72 ± 0,002	0,55 ± 0,001
30/10	0,55 ± 0,012	0,53 ± 0,001
35/5	0,46 ± 0,025	0,42 ± 0,008

Kondisi operasi : waktu 3 jam, suhu 200 C ,tekanan 40 bar.

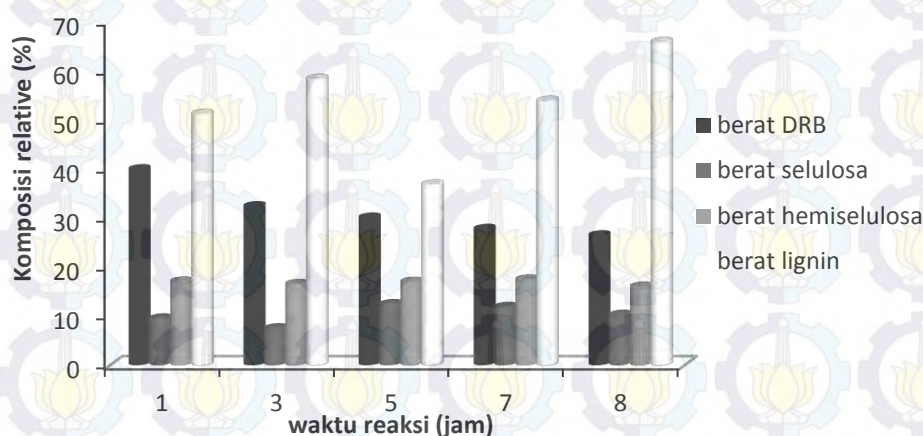
IV.1.6 Pengaruh waktu reaksi terhadap berat DRB, komposisi DRB dan total gula.

Pengaruh waktu reaksi terhadap fase solid / *deffated rice bran* dapat dilihat pada Gambar IV.11 dan IV.12. Berat *deffated rice bran* mengalami penurunan dengan meningkatnya waktu reaksi. Dengan menggunakan gas CO₂, berat sisa *deffated rice bran* menurun dari 32,32 % menjadi 25,62 % saat waktu reaksi diperpanjang dari 1 jam menjadi 8 jam. Dengan waktu reaksi 8 jam, lebih dari 75 % biomassa solid terkonversi menjadi komponen terlarut. Semakin lama waktu reaksi maka akan semakin lama pula waktu berlangsungnya reaksi hidrolisis sehingga semakin banyak biomassa solid terkonversi.



Gambar IV.11. Grafik pengaruh waktu reaksi terhadap persentase DRB, selulosa , hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi dalam Rute I. Kondisi operasi : methanol/H₂O: 20/20 ml , suhu 200°C ,tekanan 40 bar , gas penekan CO₂.

Komposisi selulosa dan hemiselulosa memiliki kecenderungan menurun sementara lignin meningkat dengan kenaikan waktu reaksi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa menurunnya komposisi selulosa dan hemiselulosa di dalam *deffated rice bran* diikuti pula dengan menurunkan total gula yang diperoleh dalam produk. Hal ini mungkin disebabkan oleh laju degradasi selulosa lebih tinggi jika dibandingkan dengan laju hidrolisis selulosa (Moon dkk,2011).



Gambar IV.12. Grafik pengaruh waktu reaksi terhadap persentase DRB, selulosa, hemiselulosa dan lignin dalam residu dedak padi dalam Rute I. Kondisi operasi : methanol/H₂O: 20/20 ml, suhu 200°C, tekanan 40 bar, gas penekan N₂.

Tabel IV.4. Pengaruh waktu reaksi terhadap total gula yang diperoleh dalam Rute I

Waktu Reaksi (jam)	Total gula (gram/L)	
	Gas penekan CO ₂	Gas penekan N ₂
1	0,87 ± 0,006	0,77 ± 0,022
3	0,72 ± 0,002	0,55 ± 0,001
5	0,68 ± 0,009	0,51 ± 0,006
7	0,67 ± 0,002	0,45 ± 0,009
8	0,63 ± 0,004	0,36 ± 0,009

Kondisi operasi : waktu ratio methanol/ H₂O :20/20 ml/ml, suhu 200°C, tekanan 40 bar.

Dalam air subkritis, hidrolisis lignoselulosa dapat dilakukan dalam waktu yang singkat. Hatta dkk (2008) dan Zhu dkk (2011) melaporkan bahwa perpanjangan waktu hidrolisis melebihi 5 menit menyebabkan produksi gula reduksi menurun, hal ini disebabkan oleh sifat gula yang labil. Dapat dilihat pada Tabel IV.4, meningkatnya waktu reaksi menyebabkan menurunnya total gula

yang diperoleh. Dengan menggunakan CO₂ sebagai gas penekan, dengan waktu reaksi 1 jam, total gula yang diperoleh sebesar 0,87 g/L dan terus menurun menjadi 0,63 g/L ketika waktu reaksi diperpanjang sampai 8 jam. Kecenderungan yang sama juga ditunjukkan saat menggunakan N₂ sebagai gas penekan terjadi penurunan total gula yang diperoleh dengan perpanjangan waktu reaksi.

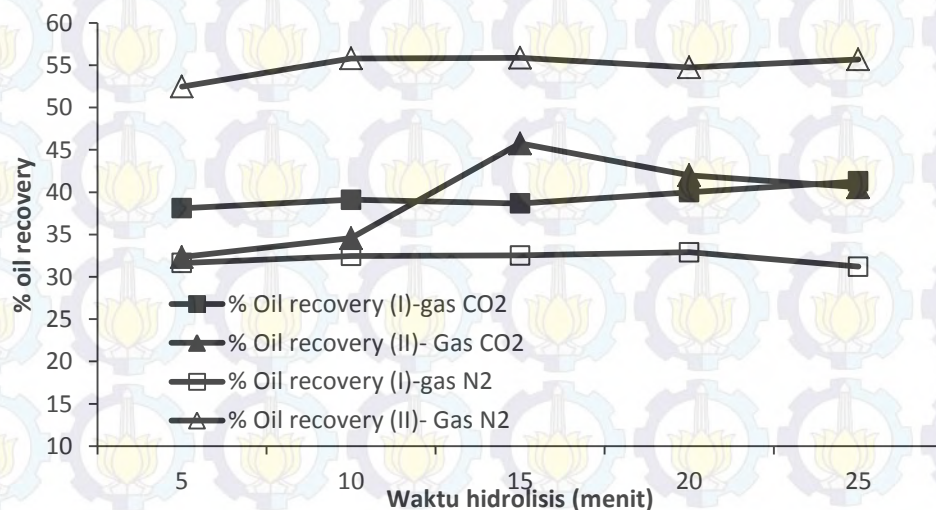
IV.2 Rute II - Pembuatan gula dilanjutkan dengan pembuatan biodiesel dalam air dan methanol subkritis

Penelitian ini ditujukan untuk mempelajari pengaruh waktu reaksi terhadap perolehan total gula dalam air subkritis. Kandungan karbohidrat dalam dedak padi akan mengalami proses hidrolisis dalam air subkritis. Produk ionik air yang meningkat dalam kondisi subkritis menjadikan air subkritis dapat menjadi media untuk reaksi berkatalis seperti hidrolisis. Penelitian ini dilakukan melalui dua tahapan, dimana tahapan pertama bertujuan untuk mengetahui pengaruh waktu hidrolisis terhadap kandungan total gula dalam fase terlarut air sementara tahapan ke dua bertujuan untuk memperoleh biodiesel dengan mereaksikan lanjut produk tahap pertama.

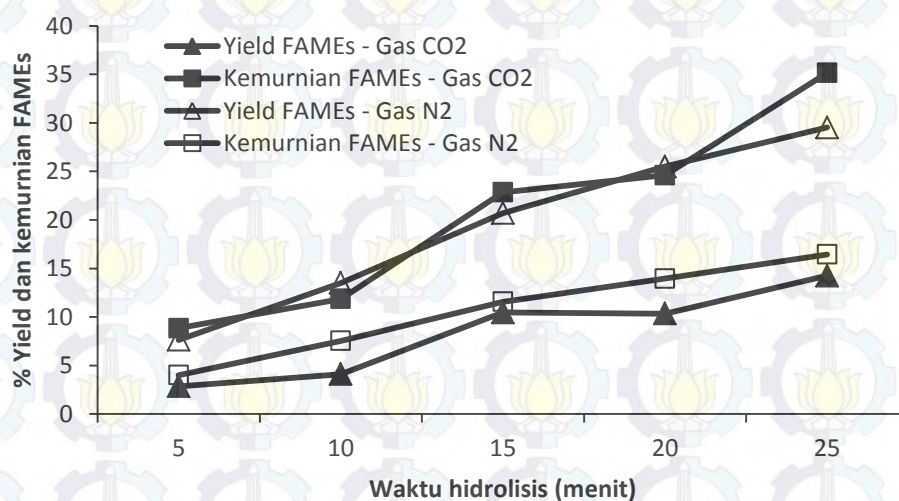
Seperti terlihat pada Gambar IV.13 persentase *oil recovery* yang diperoleh dari tahap pertama dengan waktu reaksi selama 5-25 menit cenderung konstan dengan kenaikan waktu reaksi. Kecenderungan yang sama ditunjukkan untuk kedua jenis gas penekan yaitu CO₂ dan N₂. *Oil recovery* yang diperoleh dengan menggunakan gas CO₂ sebagai penekan lebih tinggi dibandingkan dengan gas N₂. Persentase *oil recovery* yang diperoleh berkisar antara 38,1- 41,3 % dan 31,6-32,9 % untuk gas penekan CO₂ dan N₂ secara berurutan.

Minyak yang diperoleh pada tahap pertama akan direaksikan lanjut dengan penambahan methanol untuk proses pembuatan biodiesel. Hasil reaksi lanjut menunjukkan bahwa persen *oil recovery* yang diperoleh sedikit lebih banyak jika dibandingkan dengan perolehan minyak pada tahap pertama sebesar 32,3-45,76 % dengan kandungan FFA sebesar 9,8-10 % dan 52,4-55,8 % dengan kandungan FFA sebesar 12,1-12,8 % untuk gas penekan CO₂ dan N₂ secara berurutan . Hasil

penelitian menunjukkan bahwa proses rute II kurang efektif karena banyaknya kehilangan bahan baku dalam tiap tahapan proses.



Gambar IV.13. Grafik pengaruh waktu hidrolisis terhadap persentase *oil recovery* dalam Rute II. Kondisi operasi tahapan I : H₂O: 30 ml, suhu 200°C, tekanan 40 bar. Kondisi operasi tahapan II : Methanol/H₂O: 20/20 ml, suhu 200°C, t = 3 jam , tekanan 40 bar.



Gambar IV.14. Grafik pengaruh waktu hidrolisis terhadap persentase yield dan kemurnian FAMES dalam Rute II. Kondisi operasi : Methanol/H₂O: 20/20 ml, t = 3 jam suhu 200°C, tekanan 40 bar.

Sementara itu seperti terlihat pada Gambar IV.14, baik menggunakan gas CO₂ ataupun N₂ persen yield FAMES meningkat dengan kenaikan waktu hidrolisis tahap pertama. Persen yield FAMES meningkat dari 2,86 % menjadi 14,26% dan 4,01 % menjadi 16,44 % untuk gas penekan CO₂ dan N₂ secara berurutan. Kecenderungan yang sama ditunjukkan untuk persen kemurnian FAMES. Tahapan pertama proses memberikan efek yang cukup besar terhadap peroleh yield dan kemurnian FAMES di produk akhir.

Sementara itu dari Tabel IV.5 dapat dilihat bahwa dengan meningkatnya waktu hidrolisis baik menggunakan gas penekan CO₂ dan N₂ maka total gula yang diperoleh semakin menurun. Total gula menurun sedikit dari 1,08 g/L menjadi 1,01 g/L dan dari 0,87 g/L menjadi 0,63 g/L untuk gas penekan CO₂ dan N₂ secara berurutan saat waktu reaksi diperpanjang dari 5 menit menjadi 25 menit. Hasil ini jauh lebih baik jika dibandingkan dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Hatta dkk. Total gula terbaik yang diperoleh sebesar 0,3 g/L didapatkan selama 5 menit reaksi pada suhu 200°C .

Tabel IV.5. Pengaruh waktu reaksi terhadap total gula yang diperoleh pada tahap 1 dalam Rute II.

Waktu hidrolisis (menit)	Total gula (g/L) tahapan 1	
	Gas penekan CO ₂	Gas penekan N ₂
5	1,092 ± 0,009	0,87 ± 0,019
10	1,035 ± 0,006	0,81 ± 0,002
15	1,027 ± 0,005	0,72 ± 0,005
20	1,015 ± 0,002	0,68 ± 0,004
25	1,016 ± 0,001	0,63 ± 0,002

Kondisi operasi: H₂O : 30 ml, suhu 200°C ,tekanan 40 bar, gas penekan CO₂.

Tabel IV.6. Perolehan total gula pada tahapan 2 dalam Rute II.

Waktu hidrolisis pada tahap 1 (menit)	Total gula (g/L) tahapan 2	
	Gas penekan CO ₂	Gas penekan N ₂
5	0,511	0,340
10	0,546	0,365
15	0,563	0,378
20	0,672	0,381
25	0,703	0,420

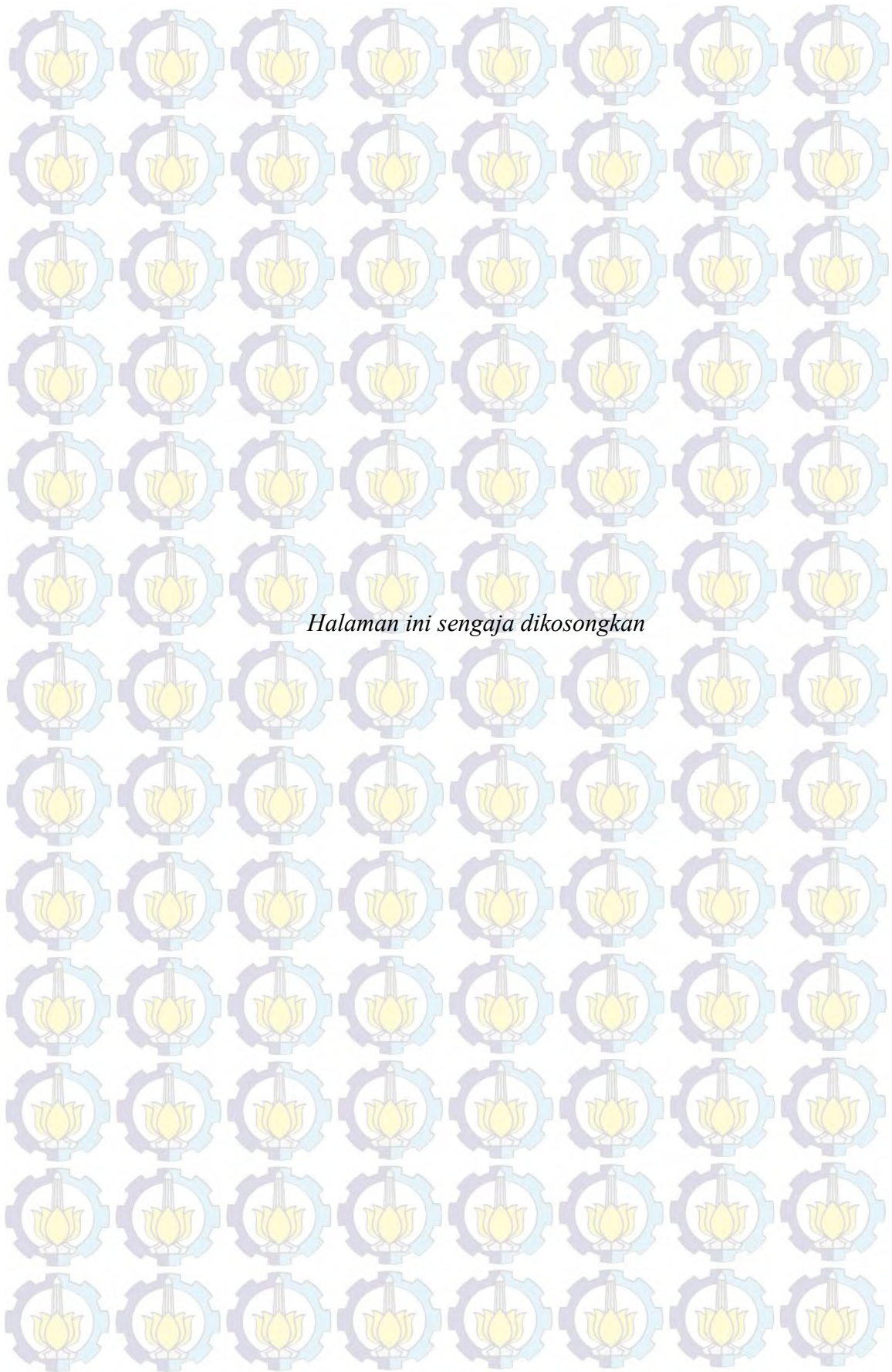
Kondisi operasi langkah 2: Methanol /H₂O :20/20 ml, suhu 200 C ,tekanan 40 bar, waktu 3 jam, gas penekan CO₂.

Berbeda dengan langkah pertama, total gula mengalami penurunan dengan kenaikan waktu hidrolisis pada tahap pertama (Tabel IV.6). Dengan kondisi operasi yang sama pada langkah kedua diperoleh hasil total gula yang berbeda, ini menunjukkan bahwa reaksi hidrolisis pada langkah pertama memberikan pengaruh terhadap tahapan selanjutnya. Total gula cenderung mengalami kenaikan dengan kenaikan waktu hidrolisis tahap pertama dimana kandungan total gula meningkat dari 0,51 g/L menjadi 0,703 g/L dan dari 0,34 g/L menjadi 0,42 g/L untuk gas penekan CO₂ dan N₂ secara berurutan. Seperti terlihat pada Tabel IV.5 dan IV.6 bahwa penggunaan gas CO₂ menghasilkan total gula lebih tinggi jika dibandingkan dengan gas N₂ hal ini mungkin disebabkan karena gas CO₂ dapat mengasamkan media yang bisa memfasilitasi reaksi hidrolisis berjalan lebih cepat.

BAB V

KESIMPULAN

1. Metode terintegrasi untuk memproduksi biodiesel dan total gula dalam air subkritis dari dedak padi telah dilakukan. Pengaruh waktu, suhu, ratio methanol/H₂O dan jenis gas penekan telah dipelajari secara sistematis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa setiap faktor memiliki titik optimum dimana didapatkan persen yield dan kemurnian FAMES terbaik. Persen yield FAMES terbaik sebesar 67,39 % diperoleh dengan kondisi operasi : ratio methanol : H₂O = 20 : 20 suhu 200°C selama 3 jam, tekanan 40 bar dengan CO₂ sebagai gas penekan.
2. Hasil proses hidrolisis kandungan karbohidrat di dedak padi dalam air subkritis menunjukkan bahwa waktu yang singkat dibutuhkan untuk mendapatkan total gula terbaik. Total gula yang diperoleh yaitu 1,68 g/L diperoleh dengan kondisi tahap pertama sebagai berikut : ratio dedak : H₂O = 1 : 6 suhu 200 C selama 25 menit, tekanan 40 bar dengan CO₂ sebagai gas penekan dilanjutkan dengan tahap kedua dengan kondisi operasi ratio methanol : H₂O = 20 : 20 suhu 200 C selama 3 jam, tekanan 40 bar dengan CO₂ sebagai gas penekan.



DAFTAR PUSTAKA

- Albalasmeh,A.A., Berhe,A.A., Ghezzehei,T.A.,(2013),“ A new method for rapid determination of carbohydrate and totalcarbon concentrations using UV spectrophotometry”, *Carbohydrate Polymers* ,97 , 253– 261
- Ardiansyah. (2004),” Sehat dengan Mengkonsumsi Bekatul” dalam *Kinetika Reaksi Enzimatis Ekstrak Kasar Enzim Selulase Bakteri Selulolitik Hasil Isolasi Dari Bekatul*, Dyah Ayu Saropah, Akyunul Jannah, Anik Maunatin , ALCHEMY, Vol. 2 No. 1, hal 34-45
- Bockisch,M.,(1998),” Fats and oli handbook”,AOCS Press ,US. 98-103
- Bodanszky, M.(1993),”Peptide Chemistry”, *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*
- Bozbas, K. (2008),” Biodiesel as an alternative motor fuel: production and policies in the European Union. Renew” dalam *Biodiesel production from rice bran by a two-step in-situ process* , Pei-Jing Shiu , Setiyo Gunawan , Wen-Hao Hsieh , Novy S. Kasim , Yi-Hsu Ju , 984–989
- Bunyakiat K., Makmee.S , Sawangkeaw,R dan Ngampresertsith ,S . (2006),” Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol”, *Energy Fuels* ,20, 812-817.
- Choe,E .Min,D.B,(2007),” Chemistry of deep-fat frying oils”, *J.Food Scie.*72,77-86
- Demirbas, A. (2009),” Biorefineries: Current activities and future developments”, *Energy Conversion and Management*, 50, 2782 – 2801
- Dorado, M.P., Cruz, F., Palomar, J.M., Lopez, F.J. (2006),” An approach to economics of two vegetable oil-based biofuels in Spain. Renew” dalam *Biodiesel production from rice bran by a two-step in-situ process* , Pei-Jing Shiu , Setiyo Gunawan , Wen-Hao Hsieh , Novy S. Kasim , Yi-Hsu Ju , 984–989

Carr, A.G. Mammucari, R. dan Foster, N.R.(2011),” A review of subcritical water as a solvent and its utilization for the processing of hydrophobic organic compounds”, *Chem Eng Journal*, 172, 1-17

Encinar, J.M. Gonzales,J.F. Martinez, G dan Pardal, A.(2010),” Transesterification of vegetables oil in subcritical methanol condition”, *18th European Biomass Conference and Exhibition*

Estela H. M. and Otero,C. (2008),” Different enzyme requirement for the synthesis of biodiesel: Novozym 435 and Lipozyme TL IM”, *Bioresour. Technol.* ,99, 277-286.

Fanglei, Z., Cunwen,Z., Weiguo,W., Zhao,Y., Faquan,Y., Yuanxin,W., Ruan,C,(2011),” Effect of alcohol on cellulose hydrolysis in Super/subcritical alcohol-water mixturesEffect of alcohol on cellulose hydrolysis in super/subcritical alcohol-water mixtures”, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology

Freedman, B. Pryde ,E. H. dan Mounts, T. L. (1984),” Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 61, 1638-1643

Galkin A.A, Lunin V.V. (2005),” Subcritical and supercritical water : a universal medium for chemical reaction “ dalam *Catalyst – free fatty acid metyl ester production from wet activated sludge under subcritical water and methanol condition*, Lien Huong Hyunh,Phuong Lan Tran Nguyen dkk,112-116

Gerpen ,J.V., *Biodiesel production. Department of Biological and Agricultural Engineering*, 419 Engineering Physics Building, University of Idaho, P.O. Box 440904

Go, A.W, Sutanto, S, Liu,Y.T, Nguyen,P.L.T, Ismadji, S, Ju,Y.H. (2014),” In situ transesterification of Jatropha curcas L. seeds in subcritical solvent system”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*

Gray,K.A. Zhao,L. Emptage,M. (2006),”Bioethanol”, *Chem Bio*,10,141-146

Gunawan, S. Maulana, S. Anwar, K. Widjaja, T., (2011), "Rice bran, a potential source of biodiesel production in Indonesia", *Industrial Crops and Products* . 33 , 624–628

Haas, M.J., Scott, K.M., Marmer, W.N., Foglia, T.A. (2004), "In situ alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils "dalam *Biodiesel production from rice bran by a two-step in-situ process* , Pei-Jing Shiu , Setiyo Gunawan , Wen-Hao Hsieh , Novy S. Kasim , Yi-Hsu Ju , 984–989

Haas, M.J., Mc Aloon, A.J., Winnie, C.Y., Foglia, T.A. (2006), "A process model to estimate biodiesel production costs" dalam *Biodiesel production from rice bran by a two-step in-situ process* , Pei-Jing Shiu , Setiyo Gunawan , Wen-Hao Hsieh , Novy S. Kasim , Yi-Hsu Ju , 984–989

Hadipernata, M. Budiyo, A. Kailaku, S. I. (2007), "Evaluasi Karakteristik Fisik dan Kimiawi Ampas Dedak Hasil Ekstraksi Minyak Dedak dengan n-Heksan dan Etanol", *Apresiasi Hasil Penelitian Padi*.

Hata, S. Wiboonsirikul, J. Maeda, A. Kimura, Y. dan Adachi, S. (2008), "Extraction of defatted rice bran by subcritical water treatment", *Biochemical Engineering Journal*, 40, 44-45

Huynh, L. H. Nguyen, P. L. T. Ho, Q. P. dan Ju, Y. H. (2012), "Catalyst free fatty acid methyl ester production from wet activated sludge under subcritical water and methanol condition", *Bioresour. Technol.*, 123, 112-116.

Irawadi, T. T. (1990). "Selulase "dalam *Kinetika Reaksi Enzimatis Ekstrak Kasar Enzim Selulase Bakteri Selulolitik Hasil Isolasi Dari Bekatul*, Dyah Ayu Saropah, Akyunul Jannah, Anik Maunatin , *ALCHEMY*, Vol. 2 No. 1, hal 34-45

Ju, Y. H. Huynh, L. H., Tsigie, Y. A., Ho, Q. P., (2012), "Synthesis of biodiesel in subcritical water and methanol" *Fuel*. 105 , 266–271

Juliano, B. O., (1985). "Rice Bran" In: *Rice: Chemistry and Technology*. 2nd Ed., *American Association of Cereal Chemist, St. Paul, MN*, 647-687

Kasim, N.S . Tsai, T.H. Gunawan,S. dan Ju,Y.H.,(2009),” Biodiesel production from rice bran oil and supercritical methanol”, *Bioresource Technology*. 100, 2399-2403

Khuwijitjaru,P. Watsanit, K dan Adachi, S,(2012),” Carbohydrate content and composition of product from subcritical water treatment of coconut meal”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18 .225–229

Kumar, S.Kothari, U. Kong, L. Lee, Y.Y dan Gupta, R.M. (2011),” Hydrothermal pretreatment of switchgrass and corn stover for production of ethanol and carbon microspheres”, *Biomass and Bioenergy*. 35, 956-968

Lei,H .,Ding ,X., Zhao,J., Zhang,H., Li,Y., Maa,Y., Wanga,Z.(2011),” In situ production of fatty acid ethyl ester from low quality rice bran”,*Fuel* 90 , 592–597

Lin ,L. Ying ,D. Chaitep, S. Vittayapadung, S.,(2009),” Biodiesel production from crude rice bran oil and properties as fuel “, *Applied Energy* . 86 , 681–688

Liu X., H. He, Y. Wang, S. Zhu dan Piao,X. (2008),” Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst”, *Fuel* ,87, 216-221.

Ma F. and M. A. Hanna, (1999), “Biodiesel production: a review” *Bioresour. Technol*, 70, 1-15.

Marchetti J.M. and Errazu,A.F . (2008) ,”Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides”, *Biomass Bioenerg*, 32, 892-895.

Miyazawa, M.; Funazukuri, T., (2005), „Polysaccharide hydrolysis accelerated by adding carbondioxide under hydrothermal condition“, *Biotechnology Progress*, 21, 1782-1786

Moon,S.J., Eoma,I., Kim ,J., Kim ,T Lee ,S.M., Choi,I.,(2011),” Characterization of lignin-rich residues remaining after continuous super-critical water hydrolysis of poplar wood (*Populus albaglandulosa*) for conversion to fermentable sugars”, *Bioresource Technology* 102 , 5912–5916

Murugesan, A., Umarani, C., Chinnusamy, T.R., Krishnan, M., Subramanian, R., Neduzchezchain, N.(2008),” Production and analysis of bio-diesel from non-edible oils – a review” dalam *Biodiesel production from rice bran by a two-step in-situ process* , Pei-Jing Shiu , Setiyo Gunawan , Wen-Hao Hsieh , Novy S. Kasim , Yi-Hsu Ju , 984–989

Noureddini,H., Zhu,D,(1997), “Kinetics of transesterification of soybean”, *Biocatalysis Article*.

Park, J.N., Shin, T.S., Lee, O.H.,dan Chun, B.S.(2012),” Production of Reducing Sugars from *Laminaria japonica* by Subcritical Water Hydrolysis”, *APCBEE Procedia*, 2, 17 – 21

Perdana, A dan Romadhon,I.L.(2013), *In situ Production Of Biodiesel In Subcritical Water And Methanol*, Final Project., Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Pourali, Omid. Asghari,F.S., Yoshida,H. (2009),” Sub-critical water treatment of rice bran to produce valuable materials”, *Food chemistry*,115,1-7

Perez, J., Ballesteros, I.(2008),” Optimising Liquid Hot Water Pretreatment Conditions to Enhance Sugar Recovery from Wheat Straw for Fuel-Ethanol Production”, *Fuel*, 87, pp.3640-3647

Rashid U. and Anwar,F . (2008) ,” Production of biodiesel through base-catalyzed transesterification of sunflower oil using an optimized protocol”, *Energy Fuels* ,22,1306-1312

Rukunudin,I.H.,White, P.J.,Bern, C.J.,Bailey ,T.B.(1998),” A Modifier Method For Determining Free Fatty Acids from Small Soybean Oil Sample Sizes”,*JAOCS*, 75,5

Saka S. and Kusdiana,D . (2001) ,” Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol”, *Fuel*, 80, 225-231

Shiu, P.J. Gunawan ,S. Hsieh ,W.H. Kasim ,N.S. Ju,Y.H.,(2010),” Biodiesel production from rice bran by a two-step in-situ process”, *Bioresource Technology* . 101, 984–989

Silva ,A dan Telxeira, R .(2013)”,Sugarcane and woody biomass pretreatment for ethanol production”.

Simatupang, E.Z dan Siregar,R.(2013), *In situ Production Of Biodiesel In Subcritical Water And Methanol*, Final Project., Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Sinha , Shailendra., Agarwal ,A.K., Garg,S., (2008),“ Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization”, *Energy Conversion and Management*, 49 ,1248–1257

Song E-S, Lim JW, Lee dan HS, Lee YW (2008), “ Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol” dalam *Synthesis of biodiesel in subcritical water and methanol.*, Ju ,Y.H. Huynh, L.H.Tsigie, Y.A. Ho, Q.P , 266–271

Susanto, W. H. (1999). “Teknologi Minyak dan Lemak Pangan”. *Teknologi Hasil Pertanian. Fakultas Teknologi Pertanian. Universitas Brawijaya. Malang.*

Tan KT, Lee KT (2011),” A review on supercritical fluids (SCFs) technology in sustainable biodiesel production: potential and challenges” dalam *Synthesis of biodiesel in subcritical water and methanol.*, Ju,Y.H. Huynh, L.H. Tsigie, Y.A. Ho, Q.P, 266–271

Tong,X ,Ma,Y ,Li,Y. (2010),” Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes”, *Applied Catalysis A: General* 385 , 1–13

Toor,S.S. Rosendahl,L. dan Rudolf,A. (2011),” Review: Hydrothermal liquefaction of biomass :A review of subcritical water technologies”, *Energy*, 36, 2328-2342.

Tran, D.T. , Yeh, K.L. , Chen, C.L. , Chang, J.S. , (2012), „Enzymatic transesterification of microalgal oil from *Chlorella vulgaris* ESP-31 for biodiesel synthesis using immobilized *Burkholderia lipase*”, *Bioresour. Technol.*

Trisanti, A. (2009),”Prospek enzim dan limbah lignoselulosa untuk produksi bioethanol”, *BS*, Vol 44 No 1, 49-56

Tsigie, Y.A. Huynh, L.H. Ismadji, S. Engida, A.M. dan Ju, Y.H. (2012), "In situ biodiesel production from wet *Chlorella Vulgaris* under subcritical condition", *Chem. engineering Journal*, 213, 104-108

Tsigie, Y.A. Wu, C.H. Huynh, L.H. Ismadji, S. dan Ju, Y.H. (2012), "Bioethanol production from *Yarrowia lipolytica* P1g biomass", *Bioresource Technology*, 11, 091

Watanabe, M. Takahashi, M. Sasano, K. Kashiwamura, T. Ozaki, Y. Tsuiki, T. Hidaka, H. dan Kanemoto, S. (2009), "Bioethanol production from rice washing drainage and rice bran", *Journal of Bioscience and Bioengineering* .Vol. 108 No. 6, 524-526

Yin, J.Z. , Ma, Hu, D.-P. , Z.L. Xiu, T.H. Wang, (2010), "Biodiesel production from subcritical methanol transesterification of soybean oil with sodium silicate", *Energy Fuels* , 24 , 3179-3182

Yoswathana, N. Phuriphat, P. Treyawutthiwat, P dan Eshtiaghi, M.N. (2010), "Bioethanol Production from Rice Straw", *Energy Research Journal 1* , 1, 26-31

Yu, Y., Lou, X., dan Wu, H. (2008), "Some Recent Advances in Hydrolysis of Biomass in Hot Compressed Water and Its Comparisons with Other Hydrolysis Methods", *Energy & Fuels*, 22, 46-60

Yucel, S.O. dan Turkay, S. (2003), "FA Monoalkylesters from Rice Bran Oil by in situ Esterification", *JAOCs*, 80, 1

Yucel, S.O. dan Turkay, S. (2002), "Variable affecting the yields of methyl esters derived from in situ esterification of rice bran oil", *Ibid*, 79, 611-614

Zhu, G, Zhu, X, Fan, Q, Wan, X. (2011), "Production of reducing sugars from bean dregs waste by hydrolysis in subcritical water", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 90 , 182-186

Zullaikah, S. Lai, C.C. Vali, S.R dan Ju, Y.H. (2005), "A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil", *Bioresource Technology* , 96 , 1889-1896

LAMPIRAN I

PERHITUNGAN HASIL PENELITIAN

1. Menghitung standart deviasi

Setiap data yang ditampilkan disajikan dengan penambahan standart deviasi hasil dari dua kali pengulangan. Perhitungan standar deviasi menggunakan metode standar deviasi populasi dengan rumus sebagai berikut :

$$\text{varian} \quad \sigma^2 = \frac{\sum (xi - \bar{x})^2}{n}$$

$$\text{standar deviasi} \quad \sigma = \sqrt{\text{varian}}$$

Contoh perhitungan adalah sebagai berikut :

Konsentrasi total gula rata-rata dua kali pengulangan adalah : 1,082 ; 1,101 g/L

$$\text{varian} \quad \sigma^2 = \frac{\sum (1,082 - 1,092)^2 + (1,101 - 1,092)^2}{2}$$

$$= 8,68111\text{E}-05$$

$$\text{standar deviasi} \quad \sigma = \sqrt{8,68111\text{E} - 05}$$

$$= 0,00931$$

2. Menghitung kadar air dalam dedak padi

$$\text{Dedak padi sebelum dioven (a)} = 6,32 \text{ gram}$$

$$\text{Dedak padi setelah dioven (b)} = 5,50 \text{ gram}$$

$$\text{Kadar Air} = \frac{a - b}{a} \times 100\%$$

$$\text{Kadar Air} = \frac{6,32 - 5,50}{6,32} \times 100\%$$

$$\text{Kadar Air} = 12,85 \%$$

3. Menghitung kadar minyak dalam dedak padi

$$\text{Massa dedak padi yang digunakan (a)} = 10,26 \text{ gram}$$

Diekstraksi selama 5 jam dengan pelarut n-hexan 180 ml

Hasil : Diperoleh massa minyak dedak padi (b) = 1,53 gram

$$\text{Kadar Minyak} = \frac{b}{a} \times 100\%$$

$$\text{Kadar minyak} = 14,89 \%$$

4. Menghitung % FFA

Kandungan asam lemak bebas sebagai asam oleat ditentukan berdasarkan jurnal I.H Rukunudin JAOCS, vol 75, no.5 (1998) “A modified Method for Determining Free Fatty Acids from Small Soybean Oil Sample Sizes”. Dalam analisa, berat sampel dan konsentrasi reagen ditentukan berdasarkan Table 1.

Tabel A.1. Berat sampel dan konsentrasi reagen yang digunakan untuk menghitung % FFA

FFA range ^a (%)	Weight of oil sample (g)	Volume of ethyl alcohol (mL)	Normality of NaOH (N)
0.01–0.2	5.64	5.0	0.013
0.20–1.0	2.82	5.0	0.013
1.00–30.0	0.70	7.5	0.031
30.00–50.0	0.70	10.0	0.13
50.00–100.0	0.35	10.0	0.125

^aFFA, free fatty acid.

Diperkirakan kandungan asam lemak bebas dalam produk sebesar 1,00 – 30,00 (%), sehingga berat sampel yang digunakan adalah 0,70 gram , volume ethanol 7,5 ml dan konsentrasi NaOH adalah 0,031 N. Karena crude biodiesel yang dihasilkan tidak ada yang mencapai 0,70 gram maka dilakukan perhitungan dengan menggunakan persamaan berbanding lurus. Dengan berat crude biodiesel 0,1 gram, maka :

$$\frac{0,1}{0,7} = \frac{b}{7,5}$$

$$b = 1,07 \text{ ml}$$

Dengan rumus sama digunakan untuk mengetahui Normalitas NaOH sebesar 0,0044 N. Dari AOCS Official Method Ca 5a-40 (2) di peroleh rumus untuk menghitung %FFA.

$$\% \text{FFA} = \frac{\text{volume alkali (mL)} \times \text{normalitas alkali} \times 28,2}{\text{berat sampel (g)}} \% \text{ FFA}$$

$$= \frac{11,2 \times 0,0044 \times 28,2}{0,1512}$$

$$\% \text{ FFA} = 9,19 \%$$

5. Analisa Gas Chromatography (GC)

Kondisi operasi GC :

Nama Alat = Hp 5890

Kolom = Ov-17

Gas Pembawa = Nitrogen

Kecepatan = 28 ml/Menit

Initial Temp = 125

Initial Time = 3 Menit

Rate = 15 Deg/Menit

Final Temp = 275

Detektor = FID

Menghitung yield biodiesel

Yield biodiesel dihitung menggunakan persamaan :

$$FAME \text{ yield } (\%) = \frac{\text{berat produk (g)} \times \text{kandungan FAME } (\%)}{\text{berat minyak dedak padi (g)}} \times 100$$

untuk crude biodiesel dengan massa 0,554 gram, maka yield biodiesel yang didapat :

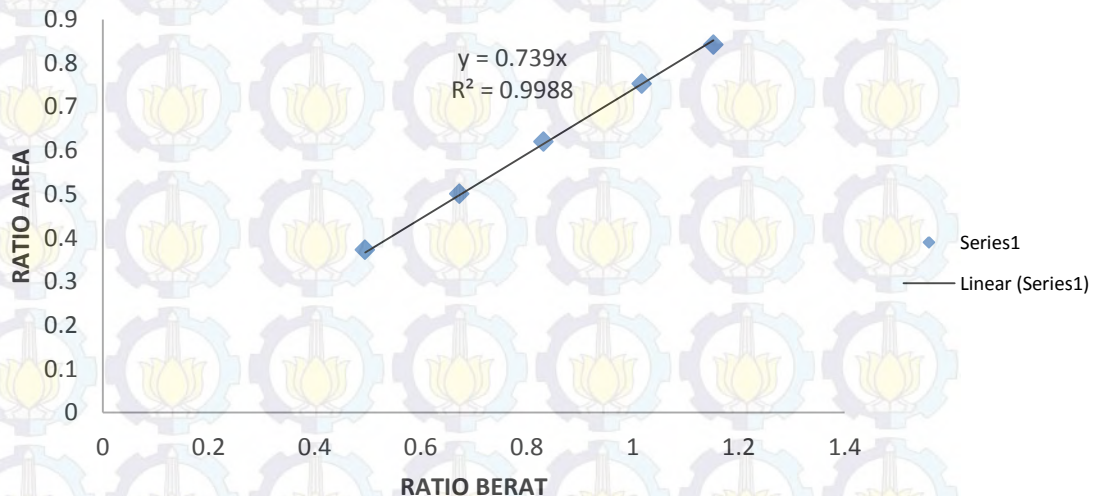
$$FAME \text{ yield } (\%) = \frac{0,554 \times 47,44}{0,74} \times 100$$

$$= 35,30 \%$$

Perhitungan analisa Gas Kromatografi

Persentase kandungan FAMES di dalam produk dihitung berdasarkan tahapan sebagai berikut :

1. Membuat kurva standart FAMES antara ratio area FAMES / Benzil Alkohol dengan ratio berat FAMES / Benzil Alkohol.



Gambar A.1 Grafik kurva kalibrasi FAMES

2. Menimbang berat sampel dan benzil alkohol .

Berat sampel = 0,2041 gram

Berat benzyl alcohol = 0,3982 gram

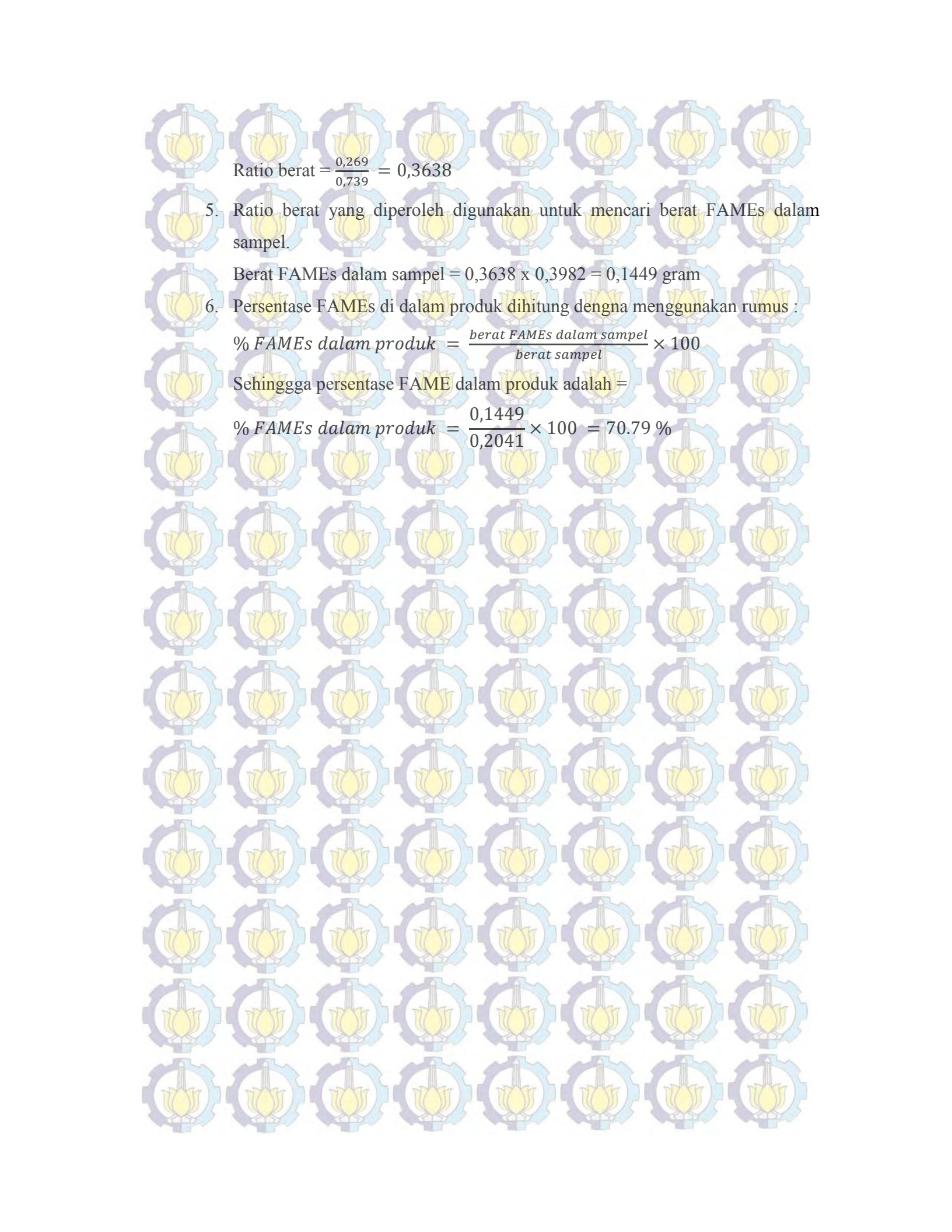
3. Melakukan analisa dengan GC, dari hasil analisa GC didapatkan ratio area FAMES/ Benzil alkohol.

Area benzyl alcohol = 8,094,202.73

Area FAMES = 2,175,940.02

$$\text{Ratio} \frac{\text{FAMES}}{\text{Benzil alcohol}} = \frac{8.094.202.73}{2,175,940.02} = 0,269$$

4. Dengan ratio area yang diperoleh dari analisa GC maka ratio berat akan diperoleh dengan cara mensubtitusi nilai ratio area ke persamaan yang diperoleh pada kurva kalibrasi FAMES.


$$\text{Ratio berat} = \frac{0,269}{0,739} = 0,3638$$

5. Ratio berat yang diperoleh digunakan untuk mencari berat FAMES dalam sampel.

$$\text{Berat FAMES dalam sampel} = 0,3638 \times 0,3982 = 0,1449 \text{ gram}$$

6. Persentase FAMES di dalam produk dihitung dengan menggunakan rumus :

$$\% \text{ FAMES dalam produk} = \frac{\text{berat FAMES dalam sampel}}{\text{berat sampel}} \times 100$$

Sehingga persentase FAMES dalam produk adalah =

$$\% \text{ FAMES dalam produk} = \frac{0,1449}{0,2041} \times 100 = 70.79 \%$$

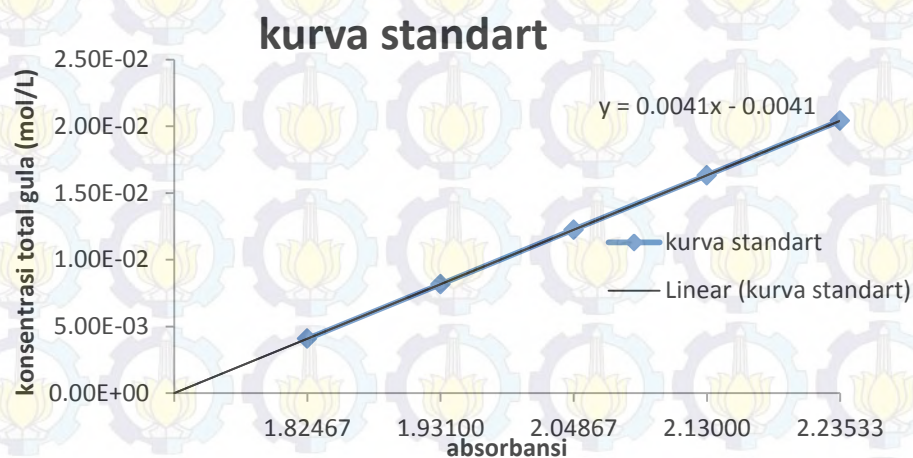
Contoh beberapa rekapitulasi perhitungan FAMES

Tahap 2			Tahap 3					Tahap 4	Tahap 5	Tahap 6	
NO	BERAT (gr)		AREA				RATIO		BERAT		
	SAMPEL	BZ ALCOHOL	BZ ALCOHOL	UNKNOWN 1	UNKNOWN 2	TOTAL	FAME	AREA	RATIO BERAT	TERHITUNG (gr)	PERSEN
1	0.2041	0.3982	8,094,202.7300			10,270,142.75	2,175,940.02	0.269	0.3638	0.1449	70.97
2	0.2523	0.4026	8,822,631.8100			11,025,069.60	2,202,437.79	0.250	0.3378	0.1360	53.90
3	0.2371	0.4031	8,033,124.0300			9,899,766.24	1,866,642.21	0.232	0.3144	0.1267	53.46
4	0.2978	0.3978	9,409,692.7000			12,516,489.94	3,106,797.24	0.330	0.4468	0.1777	59.68
5	0.2655	0.3915	5,540,184.4700			7,362,855.87	1,822,671.40	0.329	0.4452	0.1743	65.65
6	0.2602	0.4036	6,923,800.2300			8,488,657.15	1,564,856.92	0.226	0.3058	0.1234	47.44

7. Analisa total gula

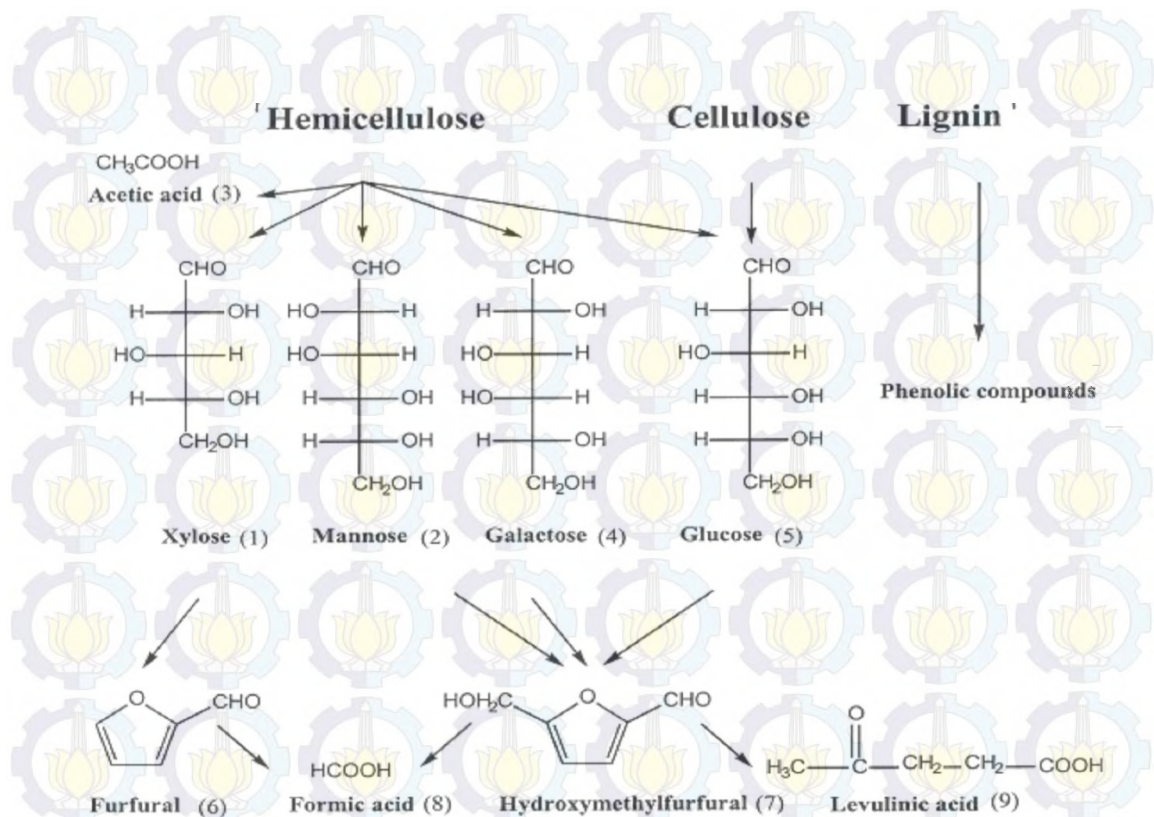
Analisa total gula dilakukan dengan metode *phenol-sulfuric acid*. Total konsentrasi gula reduksi dihitung dengan kurva kalibrasi yang diperoleh dari larutan standar glukosa.

Kurva standar yang diperoleh adalah sebagai berikut:

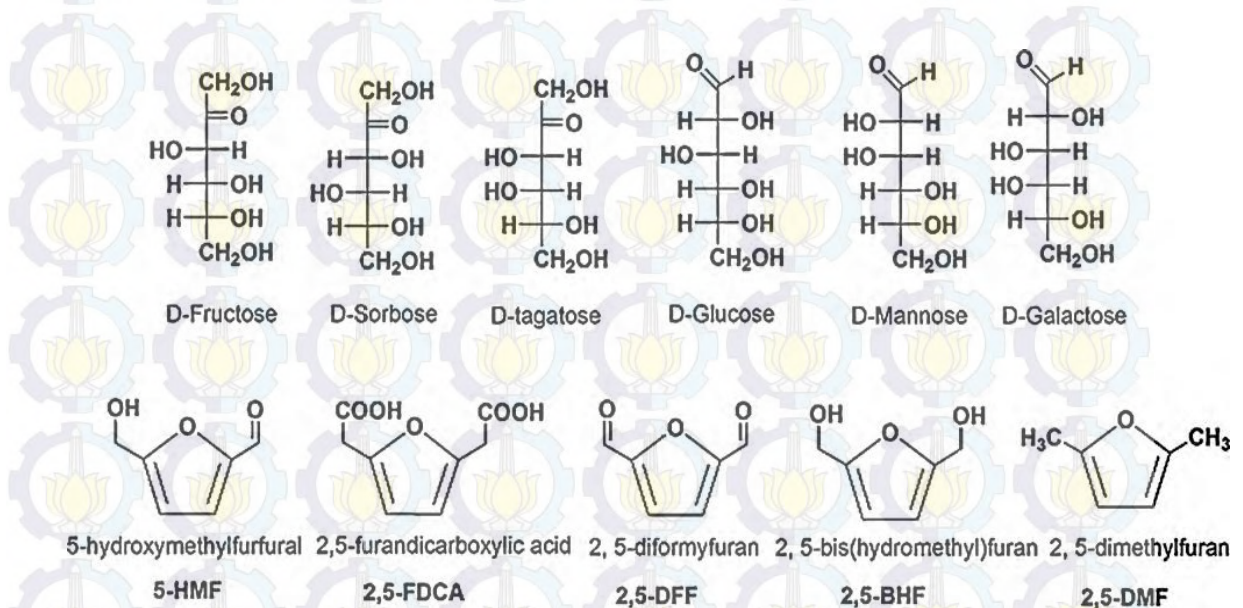


Gambar A.2 Grafik hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi total gula.

Dengan menggunakan persamaan yang diperoleh dari kurva standar maka konsentrasi total gula dapat dihitung. Prinsip dasar dari metode *phenol-sulfuric acid* adalah karbohidrat ketika didehidrasi dengan asam sulfat akan menghasilkan turunan furan seperti furanaldehyde dan hydroxymethyl furaldehyde, reaksi lanjut antara turunan furan dan phenol akan menghasilkan warna yang dapat dideteksi (Albalasmeh dkk,2013) pada panjang gelombang 490 nm. Dari gambar A.3 dan A.4 dapat dilihat beberapa jenis gula yang dideteksi dengan metode ini adalah xylose, mannose, glucose, galactose, fructose, sorbose dan tagatose. Gula tersebut merupakan gula sederhana yang akan menghasilkan turunan furan ketika didehidrasi dengan asam sulfat.



Gambar A.3 Jenis beberapa gula beserta produk turunan (Palmqvist dan Hahn-Hägerdal, 2000)



Gambar A.4 Hexose dan turunan furan (Tong dkk,2010)

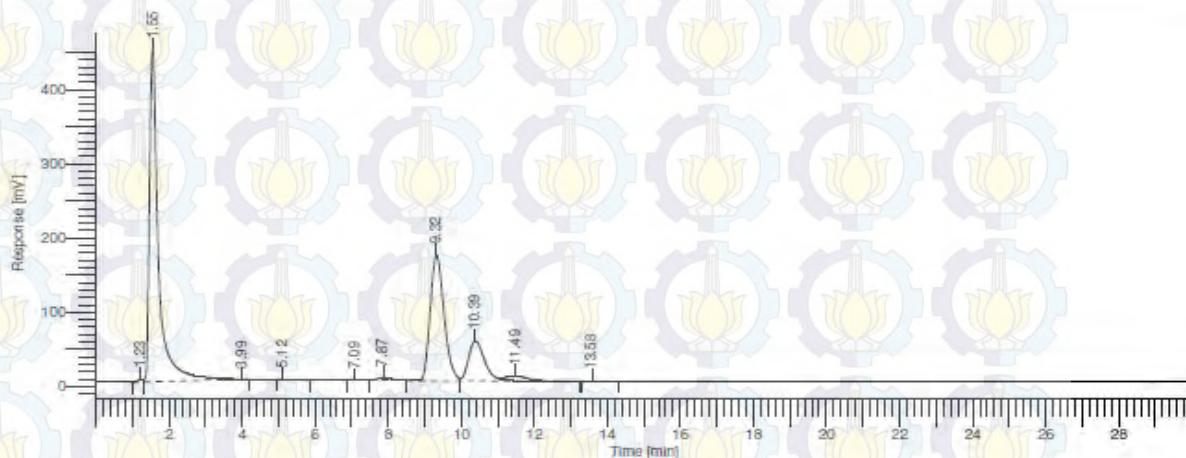
LAMPIRAN II

HASIL ANALISA PRODUK

Berikut ini ditampilkan beberapa hasil analisa Gas Kromatografi dari produk yang diperoleh. Analisa dilakukan di Politeknik Negeri Malang.

Kromatografi dari standar FAMES

Software Version : 6.2.1.0.104;0104 Sample Name : Std Fame 5 Instrument Name : HP 5890 Rack/Vial : 0/0 Sample Amount : 1.000000 Cycle : 1	Date : 12/02/2013 2:49:34 PM Data Acquisition Time : 12/02/2013 2:12:13 PM Channel : A Operator : JurTeknikKimia Dilution Factor : 1.000000
Result File : Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Examples\ fame.seq	



DEFAULT REPORT

Peak #	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
1	1.232	33950.60	3449.49	0.24
2	1.552	7690088.40	447605.49	54.15
3	3.990	15620.71	208.34	0.11
4	5.116	16313.52	610.71	0.12
5	7.092	4803.69	274.19	0.03
6	7.870	102028.50	3945.50	0.72
7	9.324	4428688.18	168346.38	31.22
8	10.387	1637797.23	53456.67	11.55
9	11.489	260567.38	6077.76	1.84
10	13.580	4235.03	135.01	0.03
		14183993.23	684109.54	100.00

Missing Component Report
 Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Kromatografi dari produk (FAMES)

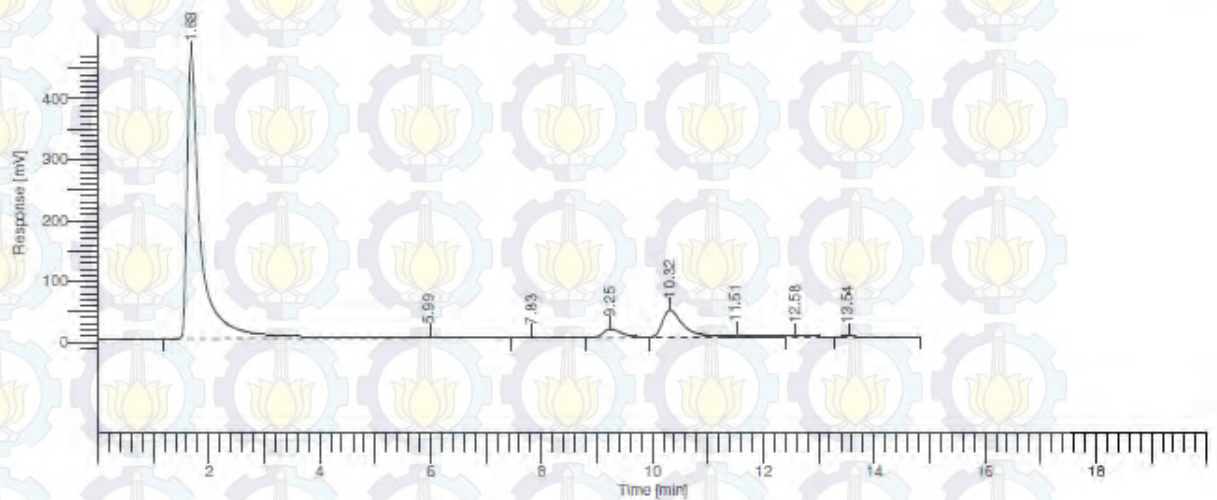
Contoh sampel 1

Page 1 of 1

Software Version : 6.2.1.0.104:0104
Sample Name : AFIF SPL 1
Instrument Name : HP 5890
Rack/Vial : 0/0
Sample Amount : 1.000000
Cycle : 1

Date : 7/05/2014 4:13:10 PM
Data Acquisition Time : 7/05/2014 3:58:01 PM
Channel : A
Operator : JurTeknikKimia
Dilution Factor : 1.000000

Result File :
Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.2.1\Examples\wan fame.seq



DEFAULT REPORT

Peak #	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
1	1.682	8094202.73	468669.05	78.81
2	5.989	214098.82	2256.68	2.08
3	7.830	75630.27	1607.63	0.74
4	9.247	348862.88	14084.03	3.40
5	10.319	1201479.45	45028.68	11.70
6	11.514	193466.91	2949.03	1.88
7	12.579	79407.89	1809.14	0.77
8	13.541	62993.79	1385.96	0.61
		10270142.75	537790.20	100.00

Missing Component Report
Component Expected Retention (Calibration File)

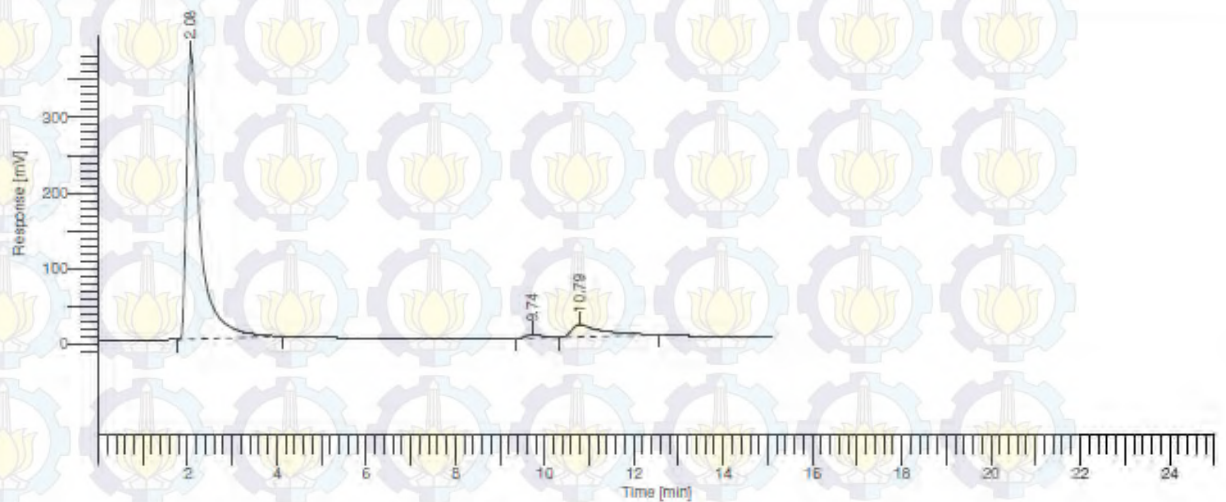
All components were found

Contoh sampel 2

Page 1 of 1

Software Version	: 6.2.1.0.104:0104	Date	: 12/06/2014 10:16:20 PM
Sample Name	: Bio12 1206 Spl 1	Data Acquisition Time	: 12/06/2014 10:00:59 PM
Instrument Name	: HP 5890	Channel	: A
Rack/Vial	: 0/0	Operator	: JurTeknikKimia
Sample Amount	: 1.000000	Dilution Factor	: 1.000000
Cycle	: 1		

Result File :
Sequence File : C:\PenExel\TcWS\Ver6.2.1\Examples\Dual GC1 GC2.seq



DEFAULT REPORT

Peak #	komponen Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]
1		2.078	8019712.87	378489.17	89.76
2		9.736	117646.12	4490.75	1.32
3		10.794	797356.58	16333.01	8.92
			8934715.57	399252.94	100.00

Missing Component Report
Component Expected Retention (Calibration File)

All components were found

Hasil GC/MS produk FAMES

Analisa *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS) dilakukan untuk mengetahui komponen penyusun FAMES di dalam produk. GC-MS merupakan penggabungan antara instrument GC dan MS untuk mengidentifikasi zat di dalam sampel. Metode analisa ini dilakukan dengan membandingkan konsentrasi massa atom dari spektrum yang dihasilkan.

OVEN

Initial temp : 100 °C (ON)

Maximum temp : 325 °C

Equilibration time : 1,00 min

Oven Temp. Program :

Rate (°C/min)	Temp. °C	Hold time (min)
-	100	2.00
15	200	16,33

Run time : 25.00 min

COLUMN

Capillary Column

Model Number : Agilent 19091S-433

HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane

Max temperature : 325 °C

Nominal length : 30.0 m

Nominal diameter : 250 µm

Nominal film thickness : 0,25 µm

FRONT INLET

Mode : Split

Initial Temp : 300 °C

Pressure : 10,5 psi

Split ratio : 50 : 1

Split Flow : 50,0 ml/min

Total flow : 54,2 ml/min

Gas saver : ON

Gas type : Helium

Contoh sampel 1

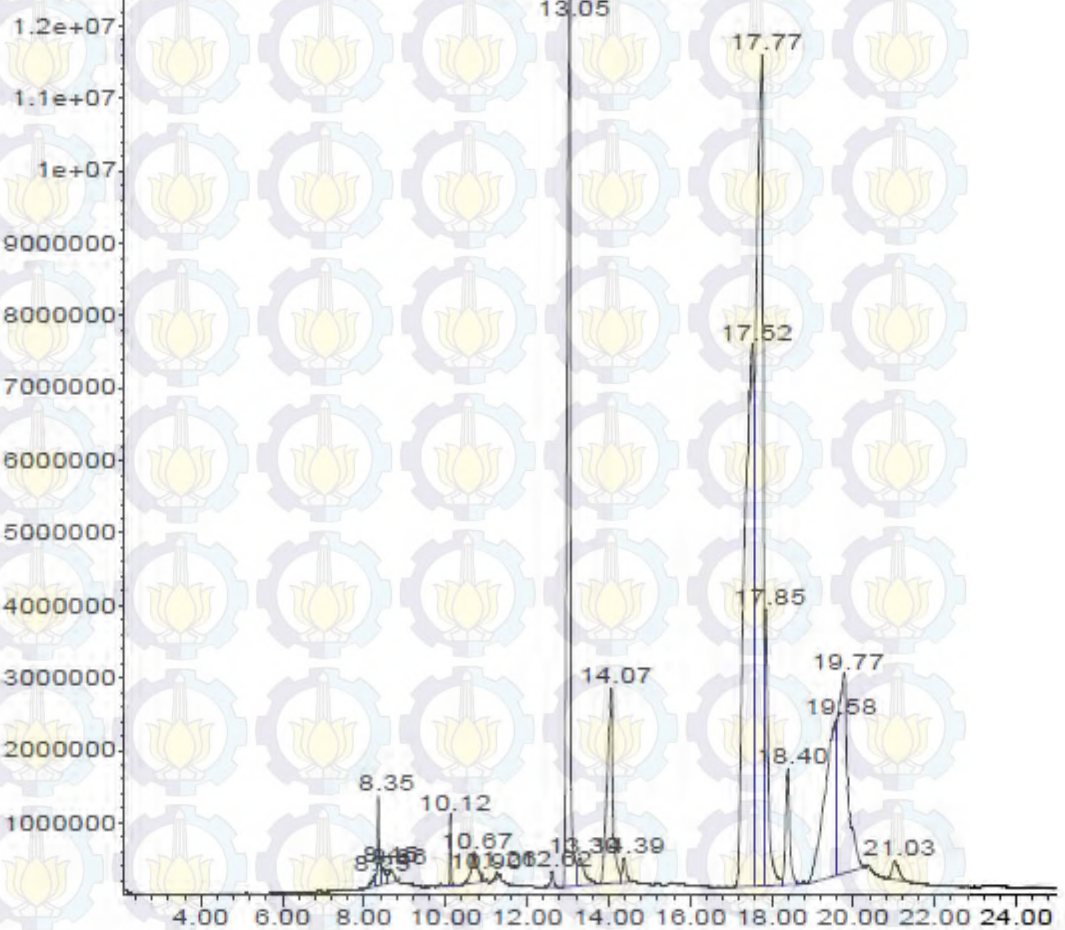


Laboratorium PT. Gelora Djaja

1

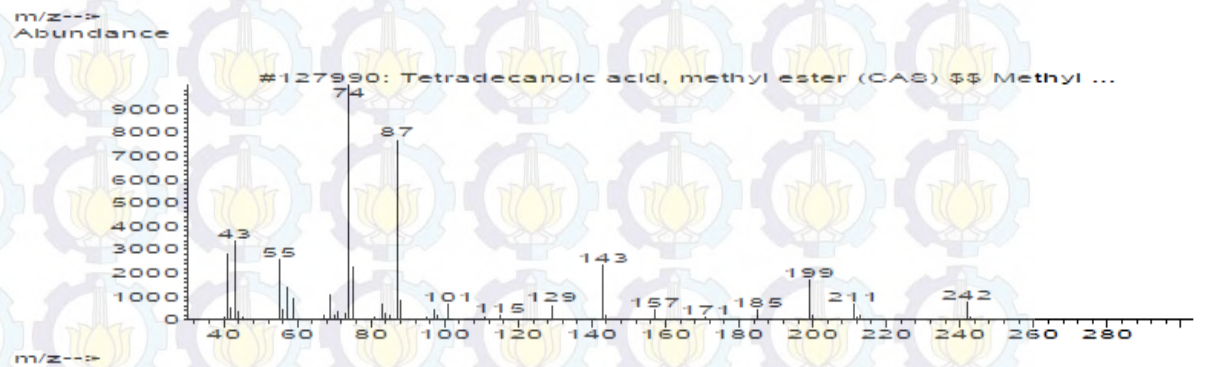
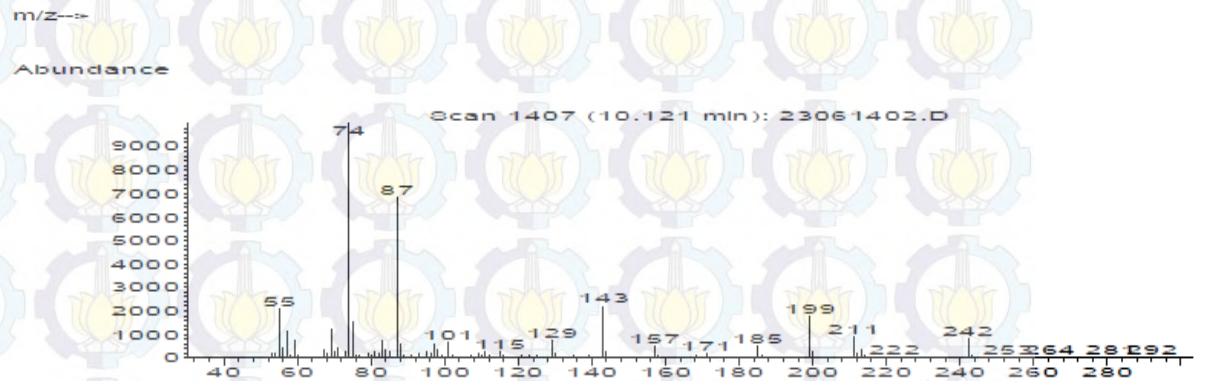
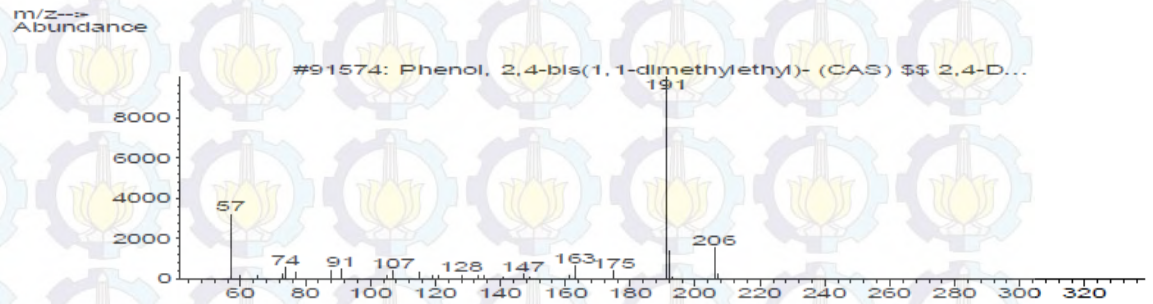
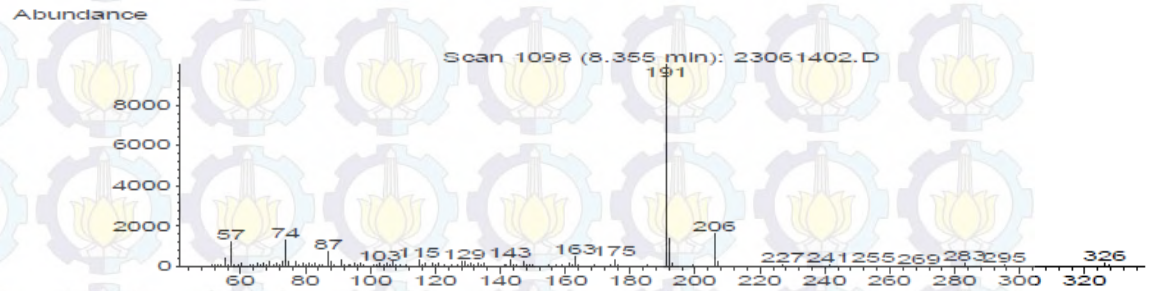
Abundance

TIC: 23061402.D

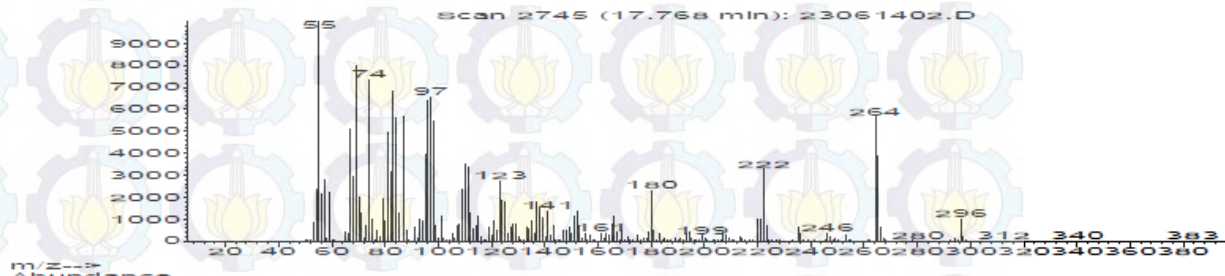


Time-->

Contoh *Mass Spectrum* di beberapa *retention time* dapat dilihat dibawah ini.
Mass Spectrum yang diperoleh untuk selanjutnya dicocokkan dengan data *mass spectrum* yang ada untuk diidentifikasi jenis zat yang terkandung didalam sampel.

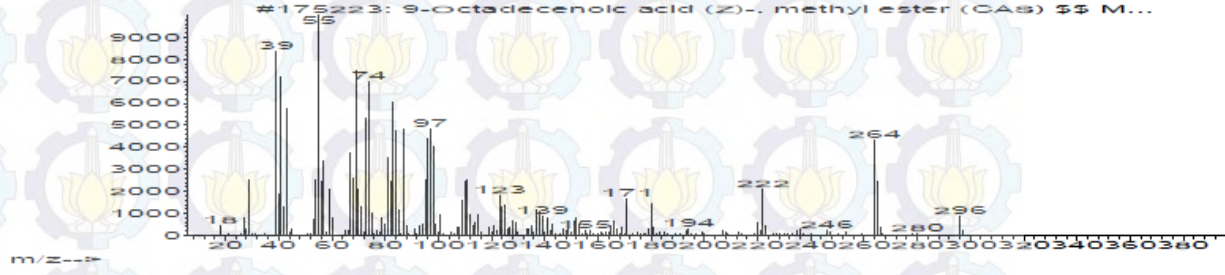


Abundance



m/z-->

Abundance



m/z-->

Hasil analisa GC-MS yang diperoleh :

No	RT	Komponen	% Area
1	8.35	Phenol 2,4 bis (1,1-dimethylehyl)	0.78
2	10.12	Metil ester asam miristik (C14:0)	0.39
3	10.68	Metil ester asam arachidic (C20:0)	0.81
4	13.05	Metil ester asam palmitat (C16:0)	14.27
5	14.07	Asam palmitat (C16:0)	5.34
6	17.52	Metil ester asam linoleat (C18:2n6)	22.56
7	17.77	Metil ester asam oleat (C18:1n9)	27.81
8	17.85	Metil ester asam oleat (C18:1n9)	4.86
9	18.4	Metil ester asam stearat (C18:0)	2.26
10	19.58	Asam linoleat (C18:2n6)	8.54
11	19.77	Asam oleat (C18:1n9)	9.23
12	21.03	Asam linoleat (C18:2n6)	0.62

BIODATA PENULIS



Penulis dilahirkan di Magetan, 10 Juli 1989, merupakan anak ketiga dari 3 bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di SDN 2 Kepuhrejo, SMPN 1 Kawedanan dan SMAN 1 Madiun. Setelah lulus pada tahun 2007, penulis mengikuti Seleksi Penerimaan Mahasiswa Baru (SPMB) dan diterima di Jurusan

Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Penulis menyelesaikan jenjang pendidikan sarjana selama 4 tahun dan di tahun 2012 penulis melanjutkan pendidikan magister di jurusan yang sama. Selama kuliah penulis aktif di beberapa organisasi kemahasiswaan baik di dalam maupun di luar kampus. Penulis juga aktif di berbagai kegiatan sebagai panitia maupun peserta. Berbagai pelatihan dan seminar pernah diikutinya dalam rangka untuk pengembangan dirinya. Pada Juli 2014 penulis menyelesaikan tesisnya, permasalahan yang diangkat oleh penulis berdasar pada salah satu bidang keahlian di Jurusan Teknik Kimia yaitu Biomassa dan Konversi Energi.

e-mail: yuliarahkadima@gmail.com